
Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sven Heiles
aus Groß-Gerau

Referent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Korreferent:	Prof. Dr. Robert Berger
2.Korreferent:	PD Dr. Detlef Schooss
Tag der Einreichung:	16. Juli 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Oktober 2012

Darmstadt 2012

D17



Danksagung

Ich möchte all jenen danken, die mir während der Anfertigung meiner Doktorarbeit durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zur Seite standen und so einen wesentlichen Anteil an der vorliegenden Arbeit haben. Mein besonderer Dank gilt

... Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die interessante Thematik der Doktorarbeit, sowie seiner großartigen Unterstützung und seines Interesses bei der Behandlung der auftauchenden theoretischen und praktischen Fragestellungen.

... dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Promotion.

... Urban Rohrmann und Daniel Götz für ihre überaus kompetente und hilfreiche Zusammenarbeit bei diversen Experimenten.

... allen anderen Arbeitskreismitgliedern, im Einzelnen Frau Heike Hoffmann, Dr. Alexander Schießler, Ulrich Lumb, Stephan Krähling und Peter Hörtz, für die hilfreichen Diskussionen und Handgriffe bei der Behebung experimenteller Schwierigkeiten und die ausgesprochen angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

... Herrn Prof. R. L. Johnston, sowie seinem gesamten Birmingham-Arbeitskreis, besonders Chris J. Heard und Andrew J. Logsdail, für die sehr freundliche Aufnahme, die Einführung in die Computerchemie und die außergewöhnlich gute Zusammenarbeit.

... stellvertretend für die mechanischen und elektrischen Werkstätten des Fachbereiches, Herrn Harald Jung und Herrn Jürgen Ühlken, für die sehr gute Zusammenarbeit und die rasche Fertigstellung der aufwendigen und oft komplexen Arbeiten.

... Dr. Benjamin Waldschmidt für seine endlose Geduld, Hilfs- und Diskussionsbereitschaft in privaten und fachlichen Dingen.

... Dr. Sascha Schäfer für seine aufbauenden Worte und Einführung in das bearbeitete Themengebiet.

... all meinen Freunden, allen voran Denis Sekula und David Pedrosa für ihre Geduld und Unterstützung.

... meinen leider zu früh verstorbenen Großeltern und meiner Mutter für ihre Unterstützung und Toleranz, die mir diese Dissertation erst ermöglichte.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neu erarbeitete Methodik vorgestellt, die einem erlaubt, durch den Vergleich von elektrischen Molekularstrahlablenkmessungen mit theoretischen Vorhersagen die geometrischen Strukturen kleiner anorganischer Cluster in der Gasphase zu bestimmen.

Dazu wird die Ablenkung der Teilchen in einem inhomogenen, elektrischen Feld betrachtet, die eng mit dem Stark-Effekt verknüpft ist und somit von der Polarisierbarkeit und dem permanenten Dipolmoment der Cluster abhängt. Demzufolge erlaubt eine quantenchemische Vorhersage der experimentell abgefragten Observablen die Molekularstrahlablenkung für verschiedene Strukturen zu berechnen. Die theoretische Beschreibung der elektrischen Ablenkung gelingt dabei, indem zunächst die Strukturen der energetisch tiefstliegenden Clusterisomere durch Dichtenfunktionaltheorie mittels eines evolutionsinspiriertem genetischen Algorithmus vorhergesagt werden. Im Anschluss wird die Rotationsbewegung der verschiedenen Isomere im elektrischen Feld simuliert. Ein Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Molekularstrahlablenkungen erlaubt dann verschiedene Isomerstrukturen zu unterscheiden und auf die im Molekularstrahl vorliegende Struktur der Cluster zu schließen.

Die Vorgehensweise und die Anwendung des Verfahrens werden anhand von Ge, Au-Ag, Si, Sn-Bi und Sn-Pb Clustern dargelegt und ausführlicher beleuchtet. Dabei wird sowohl der Einfluss der Clustergröße als auch der chemischen Zusammensetzung auf die geometrische Struktur der Cluster genauer untersucht. Außerdem werden die Grenzen der Methodik aufgezeigt und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Experimenteller Aufbau und Prinzip der Messung	11
2.1	Vakuumsystem	16
2.2	Clusterquelle	17
2.3	Ablenkeinheit	18
2.4	Flugzeitmassenspektrometer	21
3	Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster	23
3.1	Genetischer Algorithmus und Quantenchemie	25
3.2	Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors	30
3.2.1	Störungstheorie	30
3.2.2	Klassischer Rotor	34
3.2.3	Quantenmechanischer Rotor	40
3.3	Flexible Cluster im elektrischen Feld	47
4	Resultate und Diskussion	51
5	Resümee und Ausblick	85
	Literaturverzeichnis	89

1 Einleitung

Das Verständnis chemischer und physikalischer Eigenschaften einer Substanz ist seit je her eng mit der Kenntnis über deren atomare, geometrische Struktur verbunden. So konnte die entgegen gerichtete Drehung des polarisierten Lichts durch zwei identisch zusammengesetzte Verbindungen erst durch das räumliche Atommodell von van't Hoff qualitativ erklärt werden.^[1] Die genaue Kenntnis der geometrischen Struktur von Festkörpern erlaubte die für diese Systeme charakteristischen physikalischen Eigenschaften zu deuten^[2] und die Kenntnis der Doppel-Helix Struktur von Desoxyribonukleinsäure ermöglichte erstmals die Codierung des Erbguts zu verstehen.^[3] Für all diese und verwandte Systeme gibt es mittlerweile etablierte Methoden, die geometrische Struktur zu erfassen und folglich sind auch deren chemische und physikalische Eigenschaften oft gut verstanden.

Anders verhält es sich bei Clustern, einer Zusammenlagerung mehrerer gleichartiger Atome oder Moleküle.^[4,5] Diese Objekte weisen größen- und zusammensetzungsabhängige Eigenschaften auf, die sich nicht durch die bekannten Eigenschaften von Atomen und Festkörpern erklären lassen. Somit erlaubt eine Variation der Größe und Zusammensetzung kleine Aggregate mit neuartigen Eigenschaften herzustellen, die für zukünftige Anwendungen wie z.B. Nano-Elektronik oder Nano-Optik von Interesse sind.^[6] Allerdings legen die beobachteten Eigenschaftsvariationen nahe, dass neuartige geometrische Strukturen und somit auch Bindungsverhältnisse in den Clustern realisiert werden. Hingegen gestaltet sich die strukturelle Untersuchung von Clustern schwierig, da direkte Abbildungsverfahren nur für Cluster anwendbar sind, die zuvor auf wohl bekannten Oberflächen deponiert worden sind.^[7] Zusätzlich ist es zwar möglich, die Strukturen der durch eine Ligandenhülle in Lösung stabilisierten Cluster mittels Beugungsmethoden zu identifizieren.^[8,9] Allerdings können durch Wechselwirkungen mit der Umgebung (Oberfläche, Liganden) die Bindungsverhältnisse so stark verändert werden, dass es zu einer Änderung der geometrischen Struktur des Clusters kommen kann.^[10] Um daher grundlegende Erkenntnisse über Struktur und Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit der Größe und Zusammensetzung zu erlangen, müssen Cluster isoliert in der Gasphase untersucht werden. Dies gelingt im Allgemeinen nur, indem theoretische Vorhersagen für verschiedene Strukturen mit

experimentellen Observablen verglichen werden, um somit zwischen verschiedenen geometrischen Isomeren diskriminieren zu können.

Allerdings gibt es von experimenteller Seite aufgrund der stets vorhandenen Größen- und Zusammensetzungsverteilung der Cluster ein grundlegendes Problem.^[4,5] Vor jedem Experiment mit Clustern muss zunächst eine Massenseparation stattfinden oder das Experiment muss alternativ mit einer massenspektrometrischen Analysemethode verknüpft werden. Zwar gibt es vereinzelte Methoden für neutrale Cluster, mit denen bestimmte Clustergrößen angereichert werden können,^[4,11] praktikabel ist allerdings nur die Massenseparation von geladenen Clustern. Folglich gibt es auch für geladene Cluster eine Vielzahl von Methoden, mit denen eine Strukturdiskriminierung möglich ist. Beispielsweise ermöglichen Driftmobilitäts-Messungen den Stoßquerschnitt von Clustern mit theoretischen Strukturvorschlägen zu vergleichen.^[12,13] Photoelektronen-Spektroskopie^[14,15] oder Multiphotonen-Dissoziations-Spektroskopie^[16–18] erlaubt die Bindungsenergien von Elektronen- oder Vibrationsspektren der geladenen Teilchen in der Gasphase zu bestimmen und so im Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen Strukturinformationen zu erhalten. Oberflächen-, gas- oder lichtinduzierte Dissoziationsexperimente machen es möglich, stabile Fragmente zu identifizieren und erlauben Rückschlüsse auf die Ausgangsstruktur.^[19–21] Eine erst kürzlich entwickelte Methode ist die elastische Streuung von Elektronen an massenselektierten Clustern.^[19,22] Jedoch wird aufgrund der endlichen Größe der Cluster nur ein gemittelt Bild der geometrischen Struktur gewonnen, eine so genannte Paar-Verteilungs-Funktion, die wiederum nur durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen zu deuten ist.

Wie weiter oben angedeutet erschwert die notwendige Massenseparation struktursensitive Experimente an ungeladenen Clustern. Im Allgemeinen hat der Ladungszustand kleiner Cluster allerdings einen immensen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse und daher auf die geometrische Struktur.^[23] Abgesehen von resonanter Mehr-Photonen-Ionisations-Spektroskopie oder Mikrowellenspektroskopie an sehr kleinen Aggregaten^[24,25] gibt es nur wenige andere Methoden, um Strukturen neutraler Cluster in der Gasphase zu untersuchen. Zwei davon sind die Multi-Photonen-Dissoziations-Spektroskopie und zwei Farben IR-VUV (Infrarot-Vakuumultraviolett) Ionisations-Spektroskopie an neutralen Cluster-Edelgas-Komplexen^[23,26] bzw. neutralen Clustern.^[23] Beide Methoden sind allerdings nicht für alle Systeme anwendbar, da die Bildung eines neutralen Cluster-Edelgas-Komplexes nicht immer beobachtet wird und IR-VUV-Ionisations-Spektroskopie nur möglich ist, wenn das VUV-Lichtquant gerade nicht ausreicht, um den Cluster zu ionisieren.^[23]

Eine allgemein anwendbare Methode für neutrale Cluster muss daher eine physikalische Eigenschaft nutzen, die bei gegebenem experimentellen Aufbau für jedes System abfragbar ist und Strukturinformationen liefern kann. Der Einfluss des elektrischen Felds auf die potentielle Energie eines neutralen Teilchens wird durch dessen Stark-Effekt beschrieben, der wiederum eng mit den sogenannten dielektrischen Eigenschaften verknüpft ist.^[27] Die experimentelle Erfassung des Stark-Effekts und somit der dielektrischen Eigenschaften offeriert eine universelle Methode, neutrale Teilchen in der Gasphase zu untersuchen. Dabei können die dielektrischen Eigenschaften in einen feldinduzierten Anteil, das sogenannte induzierte Dipolmoment, und einen feldunabhängigen Anteil, das permanente Dipolmoment, unterteilt werden. Die erst genannte Größe beschreibt dabei die durch das elektrische Feld induzierte Verzerrung der Elektronendichte und wird durch die relative Lage der atomaren/molekularen Energieniveaus zueinander beeinflusst.^[27] Folglich erlaubt die Erfassung dieser Größe, Aussagen über die elektronische Struktur des neutralen Teilchens zu treffen. Das permanente Dipolmoment hingegen kommt durch eine ungleichmäßige Verteilung der Elektronen im Kerngerüst des Teilchens zustande. Falls das Kerngerüst als starr betrachtet werden kann, ist diese Größe somit mit der geometrischen Struktur des Clusters eng verknüpft. Ihre experimentelle Bestimmung erlaubt demzufolge struktursensitive Informationen zu gewinnen, wenn der beobachtete Stark-Effekt mit theoretischen Vorhersagen für mindestens ein geometrisches Isomer in Einklang zu bringen ist.

Neben den Problemen, die bei der experimentellen Erfassung der gewünschten Größen bestehen, gibt es auch von theoretischer Seite nicht geringe Schwierigkeiten mögliche geometrische Isomere zu lokalisieren. Cluster können vollkommen neuartige Bindungsverhältnisse im Vergleich zu molekularen Verbindungen oder Festkörpern aufweisen. Folglich fehlt eine Vorstellung über die Konnektivität der Atome/Moleküle im Raum. Um die Strukturvorhersage daher nicht durch Bindungsmodelle zu beeinflussen, müssen unabhängige Suchroutinen, wie Basin-Hopping,^[28] Coalescence Kick^[29] oder genetischer Algorithmus^[30] verwendet werden. Diese können eine Vorhersage von Clusterstrukturen ermöglichen, wenn die Atomsorten und deren Anzahl vorgegeben wird. Alle experimentellen Methoden und auch die Bestimmung des Stark-Effekts können daher nur in Kombination mit einer dieser Suchroutinen und akkuraten quantenchemischen Vorhersagen verlässliche struktursensitive Informationen liefern.

Im Folgenden werden experimentelle und theoretische Aspekte zur Bestimmung und Berechnung des Stark-Effekts diskutiert und anhand von fünf Beispielen die Möglichkeit der Strukturdiskriminierungen für kleine, anorganische Cluster mittels der dargelegten

Methoden vorgestellt. Zusätzliches Augenmerk wird dabei auf den Vergleich zu theoretisch vorhergesagten Strukturen und dielektrischen Eigenschaften gelegt.

In den ersten zwei vorgestellten methodischen Arbeiten werden die grundlegenden Gedanken bei der Verwendung des Stark-Effekts zur Strukturaufklärung und der unvoreingenommenen Suche nach Clusterstrukturen detailliert beschrieben. Am Beispiel verschiedener Germanium Cluster und deren Isomere wird der Einfluss der Rotationstemperatur und Clusterstruktur auf die erhaltenen experimentellen Ergebnisse eingehend diskutiert. Der Vergleich zwischen verschiedenen Auswertungsmodellen zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den unterschiedlichen Methoden und verdeutlicht gleichzeitig die Fähigkeit das vorgestellte Verfahren zur Strukturdiskriminierung von Clustern zu nutzen. Die Möglichkeit kleine bimetallische Clusterstrukturen valide vorherzusagen, wird in der zweiten, methodischen Publikation genauer diskutiert. Hierfür wurde ein vorhandenes globales Optimierungsprogramm^[30] mit einem Quantenchemieprogramm^[31] verknüpft, um die Struktursuche auf einem für kleine Cluster notwendigen Theorieniveau durchzuführen. Anhand des Testsystems von acht-atomaren Gold-Silber Clustern konnten bekannte Strukturen reproduziert und neue Isomere vorhergesagt werden, die sich durch die Messung ihrer dielektrischen Eigenschaften einfach identifizieren lassen sollten.

In den letzten drei Arbeiten wird die Anwendbarkeit der vorgestellten Verfahren anhand von Si, Sn-Bi, sowie Sn-Pb Clustern demonstriert. Tieftemperaturexperimente für Si₈ und Si₁₁ erlaubten, neben der erstmaligen experimentellen Detektion eines permanenten Dipolmoments für Si Cluster, in Kombination mit genauen quantenchemischen Rechnungen, die Gasphasenstrukturen dieser Cluster zu identifizieren. Neben reinen Clustern können auch bimetallische Systeme mit den vorgestellten Methoden untersucht werden. Für neun-atomare Sn-Bi Cluster zeigte eine detaillierte Analyse der Messdaten, dass das Dotieren des Zinnclusters mit Bismut, eine erhebliche strukturelle Änderung zur Folge haben kann. Durch sequentielle Änderung der Bismutatom-Anzahl ändert sich die Valenzelektronenzahl des Clusters und folglich auch die Struktur. So leiten sich die gefundenen Struktur motive nicht von reinen Sn-Clustern, sondern von isovalenzelektronischen Zinn(poly)anionen ab. Ein vollkommen anderes Verhalten zeigt sich für Sn-Pb Cluster. Diese können nahezu jede mögliche Clusterzusammensetzung besitzen und eine Analyse der massenspektrometrischen Intensitäten weist auf Ähnlichkeiten zwischen den mono- und bimetallischen Systemen hin. Die Bildung einer Substitutionslegierung, bei der eine Atomsorte gegen die jeweils andere ausgetauscht wird, ohne eine grundlegende Änderung der Struktur zu verursachen, scheint daher plausibel. Diese Hypothese stimmt nicht nur mit theoretischen

Vorhersagen überein, sondern erlaubt auch qualitativ die elektrischen Ablenkmessungen zu erklären.

2 Experimenteller Aufbau und Prinzip der Messung

Die Eigenschaften von Gasphasenclustern in einem inhomogenen elektrischen Feld wurden mit der in Abbildung 2.1 schematisch gezeigten Molekularstrahlapparatur untersucht. Zunächst soll der allgemeine experimentelle Aufbau und das Messprinzip beschrieben werden. Wichtige experimentelle Details werden in den nachfolgenden Teilabschnitten genauer diskutiert. Teile des experimentellen Aufbaus und Ablaufs sind in anderen Diplom- oder Doktorarbeiten^[32–34] beschrieben worden, weshalb hier nur die Sachverhalte dargestellt werden, die zum Verständnis des Experiments notwendig sind oder sich seit Anfertigung der genannten Arbeiten verändert haben.

Der Ablauf eines Experiments, das mit einer Rate von 10 Hz wiederholt wird, beginnt mit der Erzeugung von Clustern in einer Laserverdampfungsquelle (1) (siehe auch Kapitel 2.2). Die nach einem Laserpuls in einer Helium-Atmosphäre gebildeten Cluster werden durch eine Düse ins Hochvakuum expandiert. Dabei kommt es zu einer Überschallexpansion,^[35] wodurch sich hinter zwei aus Messing gefertigten Skimmern (2) (2 und 3 mm Öffnung) ein Molekularstrahl (Abbildung 2.1, gelblich) ausbildet. In einem Molekularstrahl weisen alle Teilchen, im Gegensatz zu einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung, eine gerichtete Translationsbewegung auf.^[35] Somit kommt es zu nahezu keinen Stoßprozessen zwischen den Teilchen und die Aggregate können als isoliert betrachtet werden.^[35] Im Anschluss passiert der Molekularstrahl die in (3) gezeigte selbstgebaute Verschlusseinheit.^[36] Durch diese ist es möglich den Teilchenstrahl zu einem definierten Zeitpunkt zu unterbrechen und so dessen Flugzeit zu bestimmen. Die zusätzliche Kenntnis der zurückgelegten Flugstrecke (3.38 m) erlaubt die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von (2–3)%. Darauf folgend durchfliegt der Molekularstrahl eine Doppelkollimator-Einheit (4), wodurch der zunächst kreisförmige Strahlquerschnitt in ein 0.50 mm breites (z -Richtung) und 3.00 mm langes (y -Richtung) Rechteck kollimiert wird. Dieser tritt in die elektrische Ablenkeinheit (5) ein, deren Funktion und experimentelle Details im Folgenden und in Kapitel 2.3 genauer beschrieben werden. Nach Verlassen der Ablenkeinheit (5) durchfliegen die Cluster einen 1.59 m langen feldfreien Bereich. Im Anschluss folgt eine entlang der

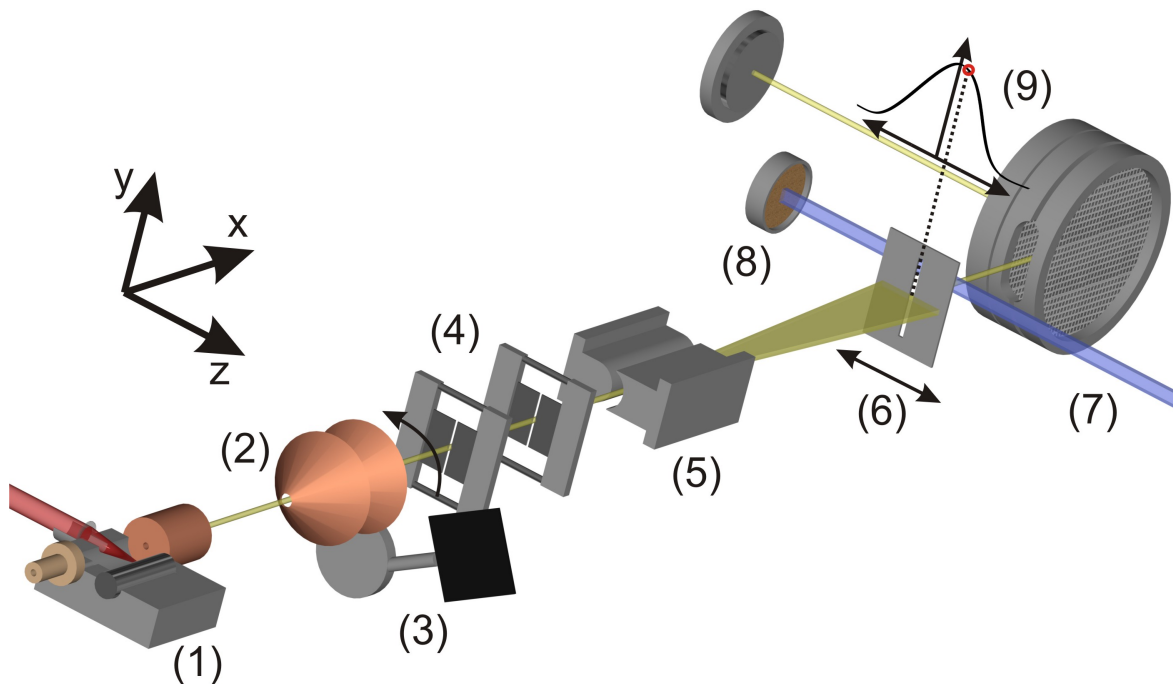


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Molekularstrahl-Apparatur: Clusterquelle mit gekühlter Expansionsdüse (1), Doppelskimmer (2), Verschluss-einheit (3), Kollimatoren (4), elektrische Ablenkeinheit (5), bewegliche Schlitzblende (6), F_2 -Excimer Laser (7), pyroelektrischer Detektor (8), Flugzeitmassenspektrometer (9). Der Molekularstrahl ist in gelb angedeutet.

z -Richtung bewegliche Schlitzblende (6) mit einem 0.35 mm breiten (z -Richtung) und 20.00 mm hohem (y -Richtung) Spalt, wodurch nur ein Anteil des Molekularstrahls durchgelassen wird. Danach werden die Cluster durch einen F_2 -Excimer Laser (7) ionisiert, wobei dessen Leistung während einer Messung durch einen in der Apparatur montierten pyroelektrischen Detektor (8) kontrolliert wird. Die so erhaltenen Clusterionen werden in einem selbst gebauten Flugzeitmassenspektrometer (9) nachgewiesen und so wird ein Photoionisations-Massenspektrum erhalten. Das beschriebene Experiment ermöglicht folglich die massenaufgelöste Untersuchung neutraler Cluster.

Um nun im Anschluss den Einfluss eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Cluster experimentell erfassen zu können, ist es notwendig gegenüber dem oben beschriebenen Vorgehen die elektrische Feldstärke der Ablenkeinheit (5) und die Position der Schlitzblende (6) zu variieren. Zunächst soll nur die Schlitzblendenposition verändert werden, um zu verstehen, welche experimentellen Informationen damit erhalten werden können. Durch die zuvor beschriebene Kollimation besitzt der Molekularstrahl eine wohl definierte endliche Ausdehnung entlang der im Laborsystem definierten z -Achse. Dabei ist die Teilchendichte

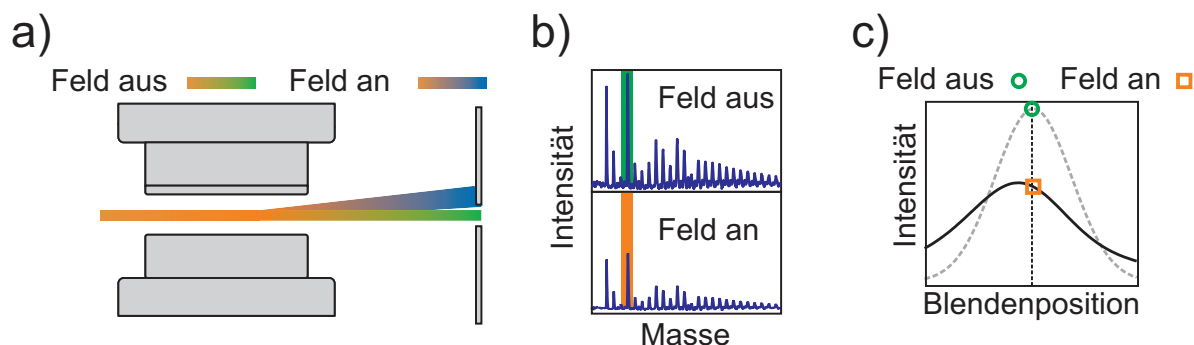


Abbildung 2.2: a) Schematische Molekularstrahl-Trajektorie bei aus- und eingeschaltetem elektrischen Feld. b) Erhaltene Massenspektren für das in Fall a) angedeutete Experiment. c) Integrierte Signalintensität für aus- und eingeschaltetes elektrisches Feld. Die zugehörigen Strahlprofile ψ_0 (grau gestrichelt) und ψ_1 (schwarz) sind angedeutet.

nicht konstant, sondern nimmt zum Rand des Molekularstrahls ab. Dieses örtliche Profil der Teilchendichte als Funktion der z -Position wird als Molekularstrahlprofil $\psi(z)$ bezeichnet. Da der Spalt der Schlitzelektrode kleiner als die Ausdehnung des Molekularstrahls ist, wird nur ein Teil des Strahls, je nach gewählter Blendenposition, im Massenspektrometer detektiert. Durch Verschieben der Schlitzelektrode entlang der z -Achse kann die Ausdehnung des Molekularstrahls und somit ψ sequentiell als Funktion der z -Position erfasst werden. Schematisch ist ein solches Strahlprofil ohne elektrisches Feld ψ_0 (grau gestrichelt) in Abbildung 2.2 c) dargestellt. Wird nun zusätzlich das elektrische Feld eingeschaltet, hat dies ebenfalls Auswirkung auf das Strahlprofil (siehe Abbildung 2.2, c). Beispielsweise ist das Strahlprofil mit Feld ψ_1 (schwarz) gegenüber ψ_0 verbreitert und verschoben. Zunächst soll qualitativ die Erfassung der experimentellen Daten erläutert werden (Abbildung 2.2), um im Folgenden die dem Experiment zugrunde liegenden physikalischen Effekte anhand experimenteller Befunde zu diskutieren. Wenn kein elektrisches Feld mit den Clustern im Molekularstrahl wechselwirkt, kann ein Photoionisations-Massenspektrum erhalten werden, wie es in Abbildung 2.2 b) schematisch für Si_N Cluster gezeigt ist (N beschreibt die Anzahl an Atomen in dem Aggregat). Wenn nun für einen willkürlich herausgegriffenen Cluster, hier z.B. Si_{11} (grün unterlegt), das Massenspektrometrie-Signal integriert und gegen die Position der Blende aufgetragen wird, kann der Wert des Molekularstrahlprofils ψ_0 für die eingestellte Blendenposition (grüner Kreis) erhalten werden. Schaltet man im nächsten Schritt bei gleicher Blendenposition das inhomogene elektrische Feld ein, wird experimentell die Abnahme des betrachteten Massensignals (orange unterlegt) und des Molekularstrahlprofils ψ_1 bei gegebener Blendenposition (orangefarbenes Quadrat) beobachtet. Dementsprechend muss es zur Ablenkung der Cluster gekommen sein, so dass nur noch

ein verkleinerter Anteil des Molekularstrahls an dieser Position die Blende durchfliegen kann (Abbildung 2.2 a). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Verfahren der Schlitzblende die sequentielle Bestimmung der Molekulartrahlprofile ψ_0 und ψ_1 , die sich durch Variation des elektrischen Feldes voneinander unterscheiden, ermöglicht. Hierfür werden typischerweise in einem Experiment jeweils 20 Schlitzblenden-Positionen angefahren und jeweils 60 Massenspektren mit und ohne inhomogenem elektrischen Feld aufgezeichnet, wobei jedes der erhaltenen Massenspektren zuvor 100 – 200 mal gemittelt wird.

Zur Erläuterung des experimentell beobachteten Effekts muss die Wechselwirkung des inhomogenen elektrischen Feldes mit den dielektrischen Eigenschaften des neutralen Clusters berücksichtigt werden. Jedes Teilchen besitzt ein charakteristisches Dipolmoment^[27]

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{\text{ind}} = \vec{\mu}_0 + \alpha \vec{E}, \quad (2.1)$$

welches sich aus einem permanenten ($\vec{\mu}_0$) und dem induzierten ($\vec{\mu}_{\text{ind}}$) Anteil zusammensetzt. Dabei kann $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ als Produkt aus der Polarisierbarkeit α mit dem elektrischen Feld \vec{E} ausgedrückt werden. Im Allgemeinen handelt es sich bei α um eine tensorielle Größe. Aufgrund der schnellen Clusterrotation kann experimentell allerdings nur eine gemittelte skalare Größe erfasst werden. Diese ist in sehr guter Näherung bei Clustern mit der symmetrischen Polarisierbarkeit identisch, da asymmetrische Polarisierbarkeitskomponenten in der Regel $\sim 10^2 - 10^3$ mal kleiner sind. Vereinfachend wird α daher als skalarer Teil des Tensors aufgefasst. Weiterhin machen die verwendeten Feldstärken die Berücksichtigungen der Hyperpolarisierbarkeiten überflüssig.^[27,37] Alle vektoriellen Größen sind im Molekülkoordinatensystem definiert. Wird ein Teilchen mit einem definierten $\vec{\mu}$ in das elektrische Feld gebracht, ändert sich dessen potentielle Energie V_i . Berücksichtigt man weiterhin, dass in dem beschriebenen experimentellen Aufbau das elektrische Feld entlang der Labor- z -Achse verläuft, kann die Energieänderung des i -ten Teilchens durch

$$V_i(E_z) = V_i(0) - \mu_{z,i} E_z - \frac{\alpha}{2} E_z^2 \quad (2.2)$$

ausgedrückt werden. Hierbei ist zu beachten, dass $\mu_{z,i}$ die Projektion des Dipolmoments auf die z -Achse des Laborkoordinatensystems ist (für Details siehe Kapitel 3) und daher für identische Teilchen unterschiedliche Werte annehmen kann. Weiterhin stellen $V_i(E_z)$ sowie $V_i(0)$ die potentiellen Energien bei den angegebenen Feldstärken und E_z die Komponente des elektrischen Feldes entlang der laborfesten z -Achse dar. Die in Gleichung 2.2 beschriebene Energieänderung erlaubt allerdings noch nicht die zuvor beschriebene Ablenkung

des Clusters im elektrischen Feld zu erklären. Dafür muss weiterhin berücksichtigt werden, dass in dem beschriebenen Experiment ein inhomogenes elektrisches Feld verwendet wird. Daher ändert sich E_z entlang z und nach Gleichung 2.2 folglich auch die Energie des Teilchens mit der Ortskoordinate. Da eine Energieänderung mit dem Ort eine entgegen gerichtete Kraft bedingt, kann durch

$$F_{z,i} = - \left(\frac{\partial V_i}{\partial z} \right)_{x,y} = - \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_{x,y} \left(\frac{\partial V_i}{\partial E_z} \right)_{x,y} \quad (2.3)$$

die experimentell beobachtete Ablenkung im elektrischen Feld erklärt werden. Die Ablenkung hängt dabei vom Feldgradienten und dem so genannten Stark-Effekt $\partial V_i / \partial E_z$ ab.^[27,38,39] In einem inhomogenen elektrischen Feld führt die in Gleichung 2.2 beschriebene Energieänderung zu einer Kraft und folglich zu einer Ablenkung der Teilchen im Molekularstrahl. Die Ablenkung eines Teilchens kann durch

$$d_i = \frac{A}{m_i \cdot v_i^2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial E_z} \right) \quad (2.4)$$

erfasst werden.^[39] Dabei sind m_i und v_i die Teilchenmasse und -geschwindigkeit in x -Richtung. Die Größe A ist eine apparaturspezifische Konstante,^[39] deren Bedeutung in Kapitel 2.3 genauer beschrieben wird. Um allerdings die Änderung des Strahlprofils und nicht die Ablenkung eines einzelnen Clusters zu verstehen, muss das im Molekularstrahl vorhandene Ensemble von Clustern berücksichtigt werden. Demzufolge ergibt sich das Strahlprofil mit elektrischem Feld

$$\psi_1(z) = \sum_i \rho_i(z) \psi_0(z - d_i) \quad (2.5)$$

durch Summation über alle möglichen Ablenkungen d_i . Bei der in Gleichung 2.5 beschriebenen Faltung wird das Ursprungsstrahlprofil um die Ablenkung d_i verschoben und mit der Wahrscheinlichkeit ρ_i diese Ablenkung anzutreffen gewichtet. Durch die dargelegten Überlegungen versteht man qualitativ die im Experiment beobachtete Änderung des Molekularstrahlprofils. Quantitativ hängt die beobachtete Strahlablenkung neben den experimentellen Parametern, sowie m_i und v_i , vor allem von dem teilchenspezifischen Stark-Effekt $\partial V_i / \partial E_z$ ab. Die theoretische Beschreibung des Stark-Effekts mittels verschiedener Modelle und die dadurch ermöglichte Korrelation zwischen experimentell beobachtetem Strahlprofil und geometrischer Struktur des Clusters wird ausführlich in Kapitel 3 beschrieben.

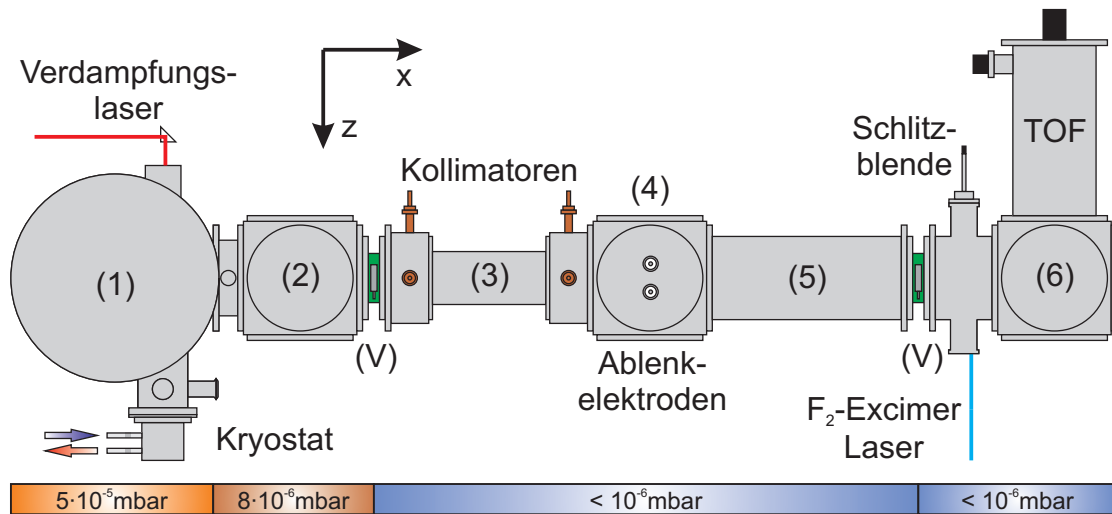


Abbildung 2.3: Schematische Ansicht aus +y-Richtung auf die Molekularstrahlapparatur: Quellenvakuumkammer (1) mit eingekoppeltem Nd:YAG-Laser (rot, mit Prisma) und He-Kryostat (blauer und roter Pfeil, kalter und erhitzter He-Strom), erste differentiell gepumpte Druckstufe (2), Flugrohr (3) mit Kollimatoren (bronzefarben), Vakuumkammer für Ablenkelektroden (4), Flugrohr (5), Vakuumkammer (6) mit eingekoppeltem F₂-Excimer Laser (cyan), Schlitzblende (grau-schwarz) und Flugzeitmassenspektrometer. Die sichtbaren Hochvakuumventile (V) sind in grün dargestellt. Die Druckskala zeigt die während des Experiments realisierten Drücke an.

2.1 Vakuumsystem

Um die in Kapitel 2 beschriebenen Experimente an isolierten Teilchen durchführen zu können und um die notwendigen Bedingungen zur Ausbildung eines Molekularstrahls zu erfüllen, werden alle Versuche im Hochvakuum (HV) durchgeführt. Durch die erreichten Drücke von $\sim 10^{-7}$ mbar werden Stöße der Cluster mit dem Hintergrundgas in der Apparatur vermieden.^[35] Zusätzlich wird erst durch einen signifikanten Druckunterschied zwischen dem Heliumdruck in der Clusterquelle und dem Hintergrunddruck in der Quellenkammer eine Überschallexpansion ermöglicht.^[35]

Die experimentelle Realisierung des Vakuumsystems ist schematisch in Abbildung 2.3 gezeigt. Prinzipiell können vier Kammern unterschieden werden. Die im Betrieb realisierten Drücke werden im Folgenden dargelegt. In der Quellenkammer (1) befindet sich die Laserverdampfungsquelle, in die während des Betriebs durchgehend Helium gepulst wird. Der Betriebsdruck von $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar wird durch eine Diffusionpumpe (Leybold Heraeus, 12000 L/s) erreicht, die selbst wiederum durch eine Rootspumpe und eine Drehschieberpumpe vorevakuiert wird. Die Quellenkammer (1), in der im Ruhebetrieb

2.2 Clusterquelle

Drücke von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden, ist durch eine 3 mm große Skimmeröffnung mit der differentiell gepumpten Druckstufe (2) verbunden. Die Vakuumkammer (2), die u. a. die oben beschriebene Verschlusseinheit (siehe Abbildung 2.1) enthält, wird durch einen aus einer Drehschieber- und Diffusionspumpe (Leybold Heraeus, 1200 L/s) bestehenden Pumpenstand auf $\sim 8 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Durch zwei HV-Ventile (V, grün) kann die anschließende Vakuumkammer, in der sich die Doppel-Kollimatoreinheit (3), die Ablenkeinheit (4) und die feldfreie Ablenkstrecke (5) befindet, gegen Kammer (2) und (6) abgetrennt werden. Die gesamte Vakuumkammer wird durch einen Drehschieber-/Diffusionspumpenstand (Edwards Diffstack 250/2000M, 2000 L/s), der sich unter Kammer (4) befindet, auf unter 10^{-6} mbar evakuiert. In der letzten Vakuumkammer (6) befindet sich die verschiebbare Schlitzblende, das MgF_2 -Fenster zum Einkoppeln des F_2 -Excimer Lasers und das Flugzeitmassenspektrometer. Der Druck von unter 10^{-6} mbar wird hier von einer durch eine Drehschieberpumpe vorevakuierten Turbomolekularpumpe (Varian Turbo-V 3K-T, 2050 L/s) erzeugt.

2.2 Clusterquelle

Bei der verwendeten Clusterquelle handelt es sich um eine selbst gebaute Laserverdampfungsquelle nach dem Vorbild von Smalley *et al.* ^[40], die in Abbildung 2.4 maßstabsgetreu im Querschnitt dargestellt ist. Zur Erzeugung der Cluster wird durch die Öffnungen (1a)

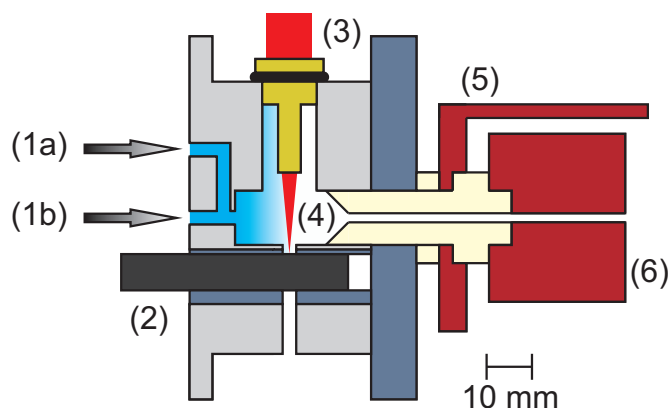


Abbildung 2.4: Maßstabsgetreuer Querschnitt der Laserverdampfungsquelle: Inertgaseinlässe (1a und 1b, Inertgas in blau angedeutet), rotierende und translatierende Materialstab (2), durch Linse fokussierter Nd:YAG-Laserpuls (3), Cluster-Aggregationskammer (4), Strahlungsschild (5) und Expansionsdüse (6).

oder (1b) Helium bei ~ 8 bar Hintergrunddruck aus einem gepulst betriebenen Ventil (Öffnungszeiten $(350 - 1000) \mu\text{s}$) in die Clusterquelle geleitet. Die variable Helium einspeisung

erlaubt die Verweilzeit des Heliums in der Quelle zu verändern, wodurch bei Gaseinlass durch (1a) bevorzugt kleine, bei (1b) große Aggregate gebildet werden. Typischerweise wird (400 – 800) μs nach dem Helimpuls ein Nd:YAG (Yttrium-Aluminium-Granat, Pulslänge 10 ns) Laserpuls mit einer Energie von (40 – 100) mJ pro Puls bei 1064 nm durch eine Linse (3) auf den Materialstab (2) fokussiert. Durch die hohe Laserenergie pro Fläche werden einige Monolagen des Materials (2) abgetragen und ein Plasma erzeugt,^[5] welches in der Heliumatmosphäre abgekühlt wird, so dass es in der Aggregationskammer (4) durch Drei-Körper-Stöße zur Clusterbildung kommt.^[4] Der Druck von einigen mbar Helium in der Quelle und der Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Quellenkammer hat eine Überschallexpansion des Cluster-Helium-Gemisches aus der 2 mm durchmessenden und 61 mm langen Düse (6) zur Folge. Die ersten 36 mm der Düse bestehen aus Teflon, wohingegen die folgenden 25 mm aus einem Kupferblock gefertigt sind. In den Kupferblock ist ein über einen PID-Regler (englisch: proportional–integral–derivative, LakeShore 325) angesteuertes Heizelement (max. 20 W) eingelassen. Weiterhin sind die alten Kupferblättchen gegen OFHC-Kupferblättchen (englisch: oxygen-free high thermal conductivity, OFHC) ausgetauscht worden, welche nun den thermischen Kontakt zwischen dem Kupferteil der Düse und einem neu eingebauten Helium-Kryostaten (Sumitomo Heavy Industries, 1 W @ 4.2 K) erleichtern. Die Temperatur des Teflonteils der Düse bleibt bei allen Experimenten unverändert bei ungefähr Raumtemperatur, wohingegen die Temperatur des Kupferblocks auf (18 – 350) K eingestellt (ohne Heliumzufuhr werden (12 – 350) K erreicht) werden kann. Um die Wärmeübertragung auf die Kupferdüse durch Strahlung zu minimieren, wird das kupferne Hitzeschild (5) mittels der ersten Helium-Kryostatenstufe auf (75 – 300) K vorgekühlt. Durch den hohen Druck in der Quelle kommt es bei der Expansion zu häufigen Stößen des Cluster-Helium-Gemisches mit der Düsenwand^[4] und somit zur Thermalisierung des Gasgemisches mit der Düse. Nach Verlassen der Düse wird hinter den Skimmern der Molekularstrahl ausgebildet. Die Temperaturen der verschiedenen Freiheitsgrade der Cluster im Molekularstrahl sind durch die Überschallexpansion nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Dadurch können Rotationstemperaturen (T_{rot}) erreicht werden, die sehr viel tiefer als die realisierten Düsentemperaturen sind.^[4]

2.3 Ablenkeinheit

Die zur Ablenkung der Cluster verwendeten Elektroden erzeugen ein inhomogenes elektrisches “two-wire“-Feld.^[41] Die spezielle Elektrodengeometrie und das zugehörige Koordinatensystem sind in Abbildung 2.5 a) dargestellt. In Analogie zu dem magnetischen

2.3 Ablenkeinheit

“two-wire“-Feld^[42] wird eine konvexe Elektrode mit Radius a und eine konkave Elektrode mit Radius b verwendet. Durch diese Elektrodengeometrie ergibt sich die z -Komponente

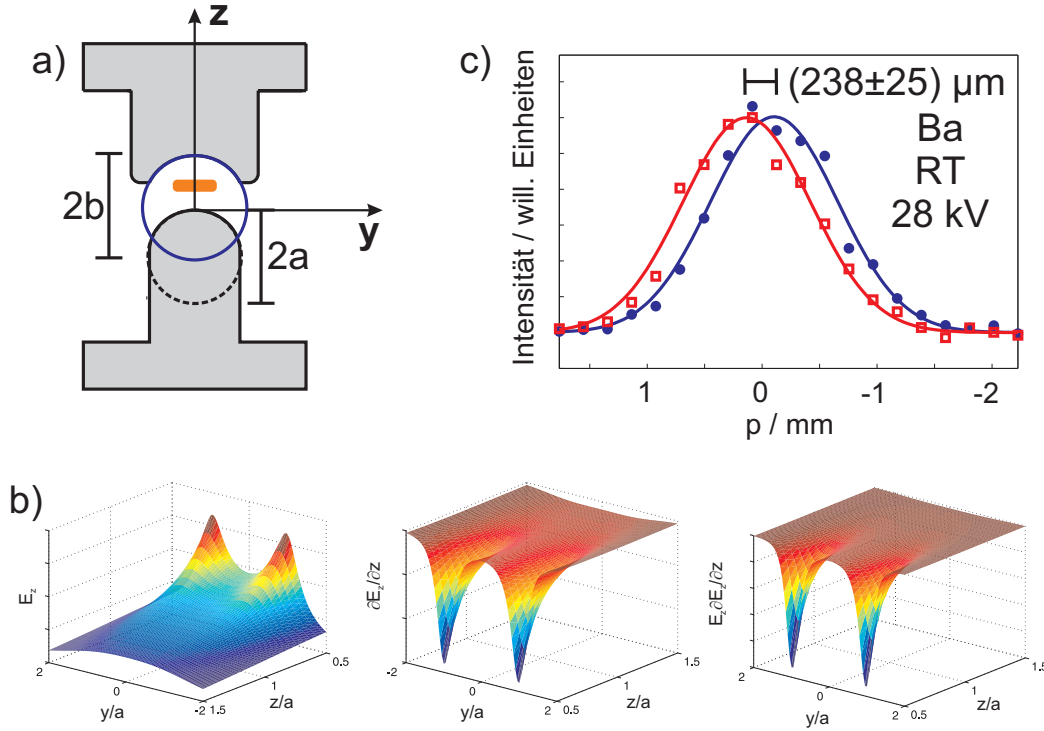


Abbildung 2.5: a) Ansicht aus $+x$ -Richtung auf die Ablenkelektroden mit “two-wire“-Geometrie. Die Molekularstrahl-Achse ist in orange verdeutlicht. Der Durchmesser der konkaven ($2a$) und konvexen ($2b$) Elektrode sind ebenfalls hervorgehoben. b) Verlauf des elektrischen Feldes (E_z), Feldgradienten ($\partial E_z / \partial z$) und Produkt der beiden Größen ($E_z \cdot \partial E_z / \partial z$) in reduzierten Einheiten als Funktion von y/a und z/a für die “two-wire“-Feldgeometrie. c) Typisches experimentelles Ergebnis für die Strahlablenkung von Barium-Atomen (Geschwindigkeit ~ 1420 m/s, blau ohne Feld, rot mit Feld) bei Raumtemperatur (RT) und 28 kV Ablenkspannung. Die Schlitzblendenposition wurde mit p abgekürzt.

des elektrisches Feldes zu

$$E_z = \frac{K}{\sqrt{(a-y)^2 + z^2} \sqrt{(a+y)^2 + z^2}}, \quad (2.6)$$

woraus ein Feldgradient von

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{2 \cdot K \cdot z \cdot (a^2 + y^2 + z^2)}{[(a-y)^2 + z^2]^{3/2} [(a+y)^2 + z^2]^{3/2}}. \quad (2.7)$$

resultiert. Der dabei auftretende Parameter K kann, unter Berücksichtigung der Elektrodenradien $a = 3.8$ mm und $b = 4.0$ mm, durch die angelegte Potentialdifferenz U zwischen $(0, a)$ und $(0, b)$

$$U = \frac{K}{a} \left[\arctan\left(\frac{a}{b}\right) - \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.8)$$

bestimmt werden.^[32] Die Besonderheit des “two-wire“-Feldes besteht darin, dass sowohl der Gradient $\partial E_z / \partial z$ als auch das Produkt aus elektrischem Feld E_z und elektrischem Feldgradienten, welche für die in Kapitel 2 beschriebenen Effekte verantwortlich sind, über den experimentell interessanten Bereich weitestgehend konstant bleiben. In Abbildung 2.5 b) sind die entsprechenden Größen als Funktion von y/a und z/a dargestellt. Die Position des Molekularstrahls relativ zu den Elektroden ist in Abbildung 2.5 a) in orange angedeutet. Typischerweise befindet sich der Molekularstrahl ungefähr bei $(1.1 - 1.2)a$ in z - und $(-0.35 - 0.35)a$ in y -Richtung, wofür sich $\partial E_z / \partial z$ sowie $E_z \cdot \partial E_z / \partial z$ nur um $\sim 5\%$ ändern. Somit ist die auf die Teilchen wirkende Kraft in guter Näherung unabhängig von deren Position im Molekularstrahl (Gleichung 2.3). Um die experimentell ermittelte Ablenkung quantifizieren zu können, ist es notwendig die Gerätekonstante A (Gleichung 2.4) zu bestimmen. Dabei erweist es sich als nützlich die Konstante

$$\gamma = \frac{A}{U^2} E_z = \frac{l_1^2 + l_1 l_2}{U^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} E_z \quad (2.9)$$

einzuführen, die unabhängig von der verwendeten Ablenkspannung ist. Die Größen l_1 und l_2 in Gleichung 2.9 beschreiben die Elektrodenlänge (150 mm) und die feldfreie Flugstrecke der Cluster (1590 mm, siehe Kapitel 2.1). Bei früheren Arbeiten^[32,33] wurde der Molekularstrahl in y -Richtung abgelenkt. Bei zu großen Ablenkungen kam es zu einer Verringerung der Clusterintensität, die auf die örtliche Intensitätsverteilung des Excimer-Laser-Strahlprofils zurückgeführt wurde. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Kollimatoren und die Ablenkeinheit in die jetzige Konfiguration gedreht (Abbildung 2.1). Allerdings musste die Apparatur dadurch erneut gegen die bekannte Polarisierbarkeit des Barium-Atoms^[43] kalibriert werden. Eine typische Messung, die zur Kalibration verwendet wurde ist in Abbildung 2.5 c) zu finden. Der Mittelwert aus fünf solcher Messungen ergab $\gamma = (2.8 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit früheren experimentellen Werten und theoretischen Vorhersagen unter Zuhilfenahme der Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.8.^[32,44]

2.4 Flugzeitmassenspektrometer

Die Detektion der verschiedenen Clusterspezies wird durch ein selbst gebautes Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer (englisch: time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)^[45] ermöglicht. Passieren die neutralen Cluster die Schlitzblende, werden sie im Anschluss von einem F₂-Excimer Laser (Wellenlänge 157 nm, siehe Abbildung 2.1) ionisiert. Der Laser weist dabei einen rechteckigen Querschnitt von $(20 \times 10) \text{ mm}^2$ mit einer mittleren Energie pro Puls von 150 μJ auf. Die Pulsenergie kann während des Experiments durch einen pyroelektrischen Detektor (siehe Abbildung 2.1) kontrolliert werden. Die ionisierten Cluster treten danach zwischen feinmaschige Metallnetze, an die in einigen hundert Nanosekunden Spannungen von $(3 - 4) \text{ kV}$ angelegt werden, so dass die Cluster orthogonal zu ihrer Ursprungsflugrichtung beschleunigt werden. Nachdem eine etwa 35 cm lange feldfreie Flugstrecke durchflogen wurde, werden die Cluster mit 35 kV auf einen Even-Cup^[46] beschleunigt. Die dort generierten Sekundärelektronen werden durch eine Fluoreszenzplatte in Photonen umgewandelt und im Anschluss in einem Photomultiplier vervielfacht und nachgewiesen. Typischerweise wird dabei eine Massenauflösung von ~ 100 erreicht. Da gegenüber vorhergegangenen Arbeiten^[32,33] die Kollimation des Molekularstrahls verändert wurde, musste auch die Orientierung des Flugzeitmassenspektrometers angepasst werden, um weiterhin die angegebene Massenauflösung zu erreichen.

3 Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster

Die in Kapitel 2 vorgestellte experimentelle Methode ermöglicht, die feldinduzierten Änderungen des Molekularstrahlprofils zu erfassen. Eine quantitative Auswertung der erhaltenen Molekularstrahlprofile ist, wie in den Gleichungen 2.4 und 2.5 angedeutet, durch die Berechnung der Ablenkung d_i bzw. dem damit verknüpften Stark-Effekt möglich. Die experimentell zugänglichen Informationen sind also auf die dielektrischen Eigenschaften der Cluster zurückzuführen, die wiederum bei starrem Atomgerüst eng mit deren elektronischen und geometrischen Struktur zusammenhängen. Auf diesen Zusammenhängen aufbauend wird im Folgenden diskutiert, inwieweit elektrische Molekularstrahlablenkmessungen in Kombination mit theoretischen Vorhersagen zur Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster genutzt werden können.

Schematisch ist die Verknüpfung von theoretischen Vorhersagen und experimentellen Daten in Abbildung 3.1 verdeutlicht. Von apparativer Seite kann durch die Veränderung der Quellenbedingungen, der Düsentemperatur oder der Ablenkspannung das Molekularstrahlprofil beeinflusst werden (Abbildung 3.1, Experiment). Die Quellenbedingungen nehmen Einfluss auf die Clusteraggregation und somit auf die erhaltene Massenverteilung^[4] oder sogar auf das im Molekularstrahl vorhandene Cluster-Isomer.^[47] Die Ablenkspannung beeinflusst wie groß die Wechselwirkungsenergie zwischen neutralem Cluster und elektrischem Feld ($|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| = \mu_z E_z$) im Verhältnis zu dessen Rotationsenergie ($E_{\text{rot}} = k_B T_{\text{rot}}$) ist. Dies hat vor allem Einfluss auf den Auswertungsansatz, der zur Analyse der Daten verwendet werden kann. So sind z.B. für den Fall $\mu_z E_z / E_{\text{rot}} \ll 1$ diverse Näherungsformeln (siehe Kapitel 3.2.1) bekannt,^[48–51] wohingegen für alle anderen Fälle aufwendige numerische Simulationen verwendet werden müssen. Eine besondere Bedeutung kommt der Düsentemperatur zu. Wenn es bei der Überschallexpansion zu einem thermischen Gleichgewicht zwischen Helium-Cluster-Gemisch und Düsenwand kommt, wird nicht nur die Geschwindigkeit v entlang der x -Achse deutlich verringert und so die Sensitivität des Experiments vergrößert (Gleichung 2.4), sondern auch Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade zusätzlich abgeköhlt. Eine Änderung von T_{rot} verändert dabei nur das Verhältnis $\mu_z E_z / E_{\text{rot}}$ und hat

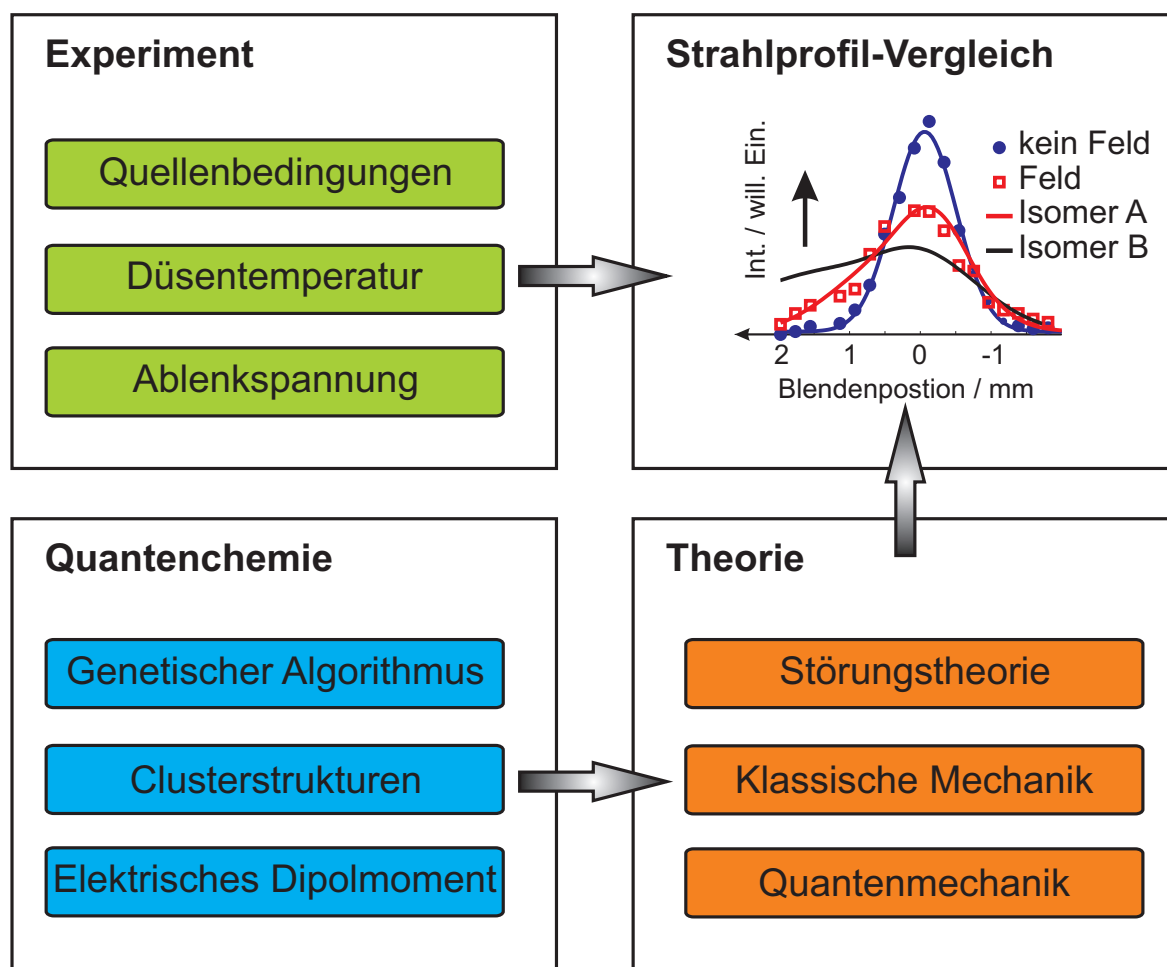


Abbildung 3.1: Verknüpfung experimenteller Daten mit quantenchemischen Rechnungen und theoretischen Auswertungsmethoden zur Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster.

daher denselben Effekt wie eine Veränderung von E_z . Hingegen hat eine Abkühlung der Vibrationsfreiheitsgrade der Cluster auf Werte, die vergleichbar mit der Düsentemperatur (~ 30 K) sind, zur Folge, dass die Gasphasenteilchen in sehr guter Näherung als rigide Rotoren behandelt werden können.

Um durch den Vergleich zwischen vorhergesagten und gemessenen Strahlprofilen allerdings verschiedene Clusterstrukturen zu diskriminieren, müssen mit Hilfe quantenchemischer Methoden zunächst Strukturvorhersagen getroffen werden (siehe Abbildung 3.1, Quantenchemie). Daher werden Struktursuchroutinen, wie der in Kapitel 3.1 vorgestellte genetische Algorithmus (GA), verwendet.^[28–30,52,53] Neben der geometrischen Struktur, bzw. den Trägheitsmomenten I_i , wird der Stark-Effekt maßgeblich durch $\vec{\mu}_0$ und α beein-

flusst. Die quantenchemische Berechnung dieser Observablen wird ebenfalls in Kapitel 3.1 thematisiert.

Die quantenmechanischen Parameter (Abbildung 3.1, Strahlprofil-Vergleich) können im Anschluss dazu genutzt werden, mittels theoretischer Modelle den Stark-Effekt zu berechnen und mit den experimentellen Strahlprofilen zu vergleichen. Unter der Annahme eines rigiden Rotors kann dabei durch störungstheoretische Überlegungen (Kapitel 3.2.1), der Lösung klassischer Bewegungsgleichungen (Kapitel 3.2.2) oder der quantenmechanischen Behandlung der Rotationsbewegung (Kapitel 3.2.3) der Stark-Effekt vorhergesagt werden. Abschließend wird in Kapitel 3.3 auf Methoden zur Beschreibung flexibler (nicht starrer) Teilchen eingegangen.

Die Diskriminierung der verschiedenen Isomere gelingt, indem für eine Vielzahl von Strukturen (das vorhergesagte globale Minimum und die energetisch nächst höheren Isomere) ρ_i und d_i , mit Hilfe einer der genannten Methoden, vorhergesagt wird. Unter Verwendung von Gleichung 2.5 werden die Molekularstrahlprofile mit elektrischem Feld erhalten und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Im Idealfall stimmt nur für ein Isomer das simulierte Molekularstrahlprofil, wie in Abbildung 3.1 verdeutlicht, mit den experimentellen Daten überein und alle anderen Isomere können somit ausgeschlossen werden.

3.1 Genetischer Algorithmus und Quantenchemie

Die quantitative Auswertung der elektrischen Molekularstrahlprofile setzt die Kenntnis über mögliche geometrische Isomere und deren dielektrische Eigenschaften voraus. Vor allem Strukturvorhersagen gestalten sich bei Clustern aufgrund deren einzigartigen Bindungsverhältnissen schwierig. Oft können keine Bindungsmodelle, die aus Festkörper- oder Molekülverbindungen abgeleitet wurden, verwendet werden, da diese fehlerhafte Strukturvorhersagen liefern. Da somit eine einfache Vorstellung für die Konnektivität der Atome fehlt, gibt es eine Vielzahl möglicher geometrischer Strukturen, die in Betrachtung gezogen werden muss und deren Zahl wiederum exponentiell mit der Anzahl der Atome des Aggregates ansteigt.^[30] Zusätzlich verkompliziert wird die Situation für bimetallische Systeme ("Nanolegierungen"),^[54] bei denen zu jedem strukturellen Isomer eine Vielzahl von Permutationsisomeren ("Homotope")^[54] gehört. Homotope unterscheiden sich somit nicht durch die geometrische Struktur, sondern durch die Positionen der Elemente innerhalb des Clusters. Um trotzdem sinnvolle Vorhersagen über die geometrische Struktur von Clustern treffen zu können, werden verschiedene Suchroutinen verwendet.^[28–30,52,53]

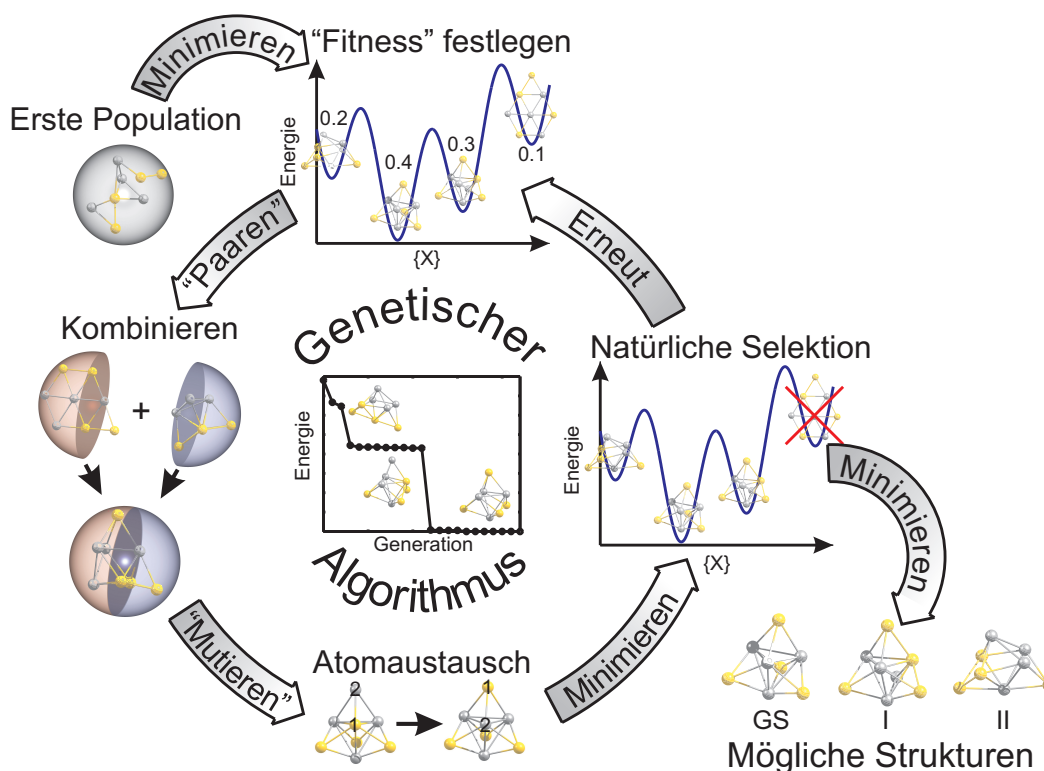


Abbildung 3.2: Prinzip eines Suchlaufs mit dem genetischen Algorithmus. Zunächst werden zufällige Strukturen (Erste Population) generiert und minimiert. Den gefundenen Strukturen wird gemäß der potentiellen Energie ein "Fitness"-Wert zugeordnet. Durch "Paaren" und "Mutieren" der Ausgangsstrukturen werden neue Strukturen erzeugt, die erneut energetisch optimiert werden. Nur die energetisch niedrigsten Strukturen werden in einem Zyklus beibehalten (Natürliche Selektion). Die beschriebenen Vorgänge werden so lange wiederholt, bis sich die Energie des niedrigsten Isomers für eine vorgegebene Anzahl von Generationen nicht mehr ändert.

All diese Routinen suchen den hochdimensionalen Konfigurationsraum des Clusters nach möglichen Strukturen mit lokal minimaler Energie ab und versuchen dabei das Minimum mit der global geringsten Energie, dem so genannten globalen Minimum, zu identifizieren. Die in der vorliegenden Arbeit dafür verwendete Methode wird als genetischer Algorithmus (GA) bezeichnet. Der GA ist eine auf evolutionären Prinzipien beruhende Suchroutine, bei der die geometrische Struktur die Rolle des Chromosoms übernimmt. Der Algorithmus versucht durch Anwendung diverser evolutionärer Operatoren die Qualität (gemessen an der potentiellen Energie) des Chromosoms (Struktur) im Laufe der gelebten "Generationen" zu optimieren. Folgende Ausführungen gelten für den Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA),^[30] der für alle Suchläufe verwendet wurde.

Schematisch ist die Anwendung des genetischen Algorithmus in Abbildung 3.2 am Beispiel von Au_4Ag_4 (Au in goldfarben, Ag in silbern) dargestellt. In einem Suchlauf wird eine feste Anzahl unterschiedlicher Strukturen (“Individuen”) in eine Population mit vorgegebener Größe zusammengefasst. Um eine erste Population zu generieren, die nicht von Struktur- oder Bindungsmodellen beeinflusst wird, werden entsprechend viele zufällige Strukturen erzeugt. Dafür wird die vorgegebene Atomanzahl eines oder zweier Elemente zufällig in einer Kugel mit dem Radius $1.1 \cdot N^{1/3} r_0$ platziert (Abbildung 3.2, Erste Population). Dabei soll N die Gesamtatomanzahl und r_0 die gemittelte Festkörper-Bindungs-länge der Elemente darstellen. Da sich gezeigt hat, dass in vielen Fällen eine lamark’sche^[30] gegenüber einer darwin’schen^[30] Evolutionsstrategie vorzuziehen ist, müssen alle Strukturen lokal in das nächst liegende Minimum relaxiert werden (Abbildung 3.2, Minimieren). Dafür können diverse empirische Potentiale verwendet werden,^[55,56] die allerdings vor allem für kleine (gemischte) Cluster nur selten in der Lage sind, valide Strukturvorhersagen zu liefern.^[57] Hingegen werden für größere Cluster ($N \gtrsim 35$) sinnvolle Ergebnisse erhalten,^[7,58] wobei unklar bleibt, wann die Verwendbarkeit der empirischen Potentiale beginnt. Um das beschriebene Problem für kleine Cluster zu umgehen, kann der GA direkt mit einem Quantenchemieprogramm verknüpft werden, so dass alle lokalen Minimierungen auf einem entsprechenden Theorieniveau durchgeführt werden können. Hierfür wurde der BCGA mit dem Dichtefunktionaltheorie-Programm (DFT-Programm) QuantumEspresso verknüpft.^[31] Somit erfolgen alle lokalen Optimierungen mittels einer Pseudopotential/Plane-Wave (englisch: PW, Superposition ebener Wellen) DFT-Rechnung, unter Verwendung eines entsprechenden Austausch-Korrelationsfunktional. Allen so erhaltenen Strukturen wird relativ zueinander, durch Verwendung einer normalisierten Energieskala ($\sigma_i = [E_i - E_{\min}]/[E_{\max} - E_{\min}]$) und einer entsprechenden “Fitness“-Funktion, hier durch tanh-Gewichtung realisiert,^[30] ein sogenannter “Fitness“-Wert f_i zugeordnet (Abbildung 3.2, “Fitness“ festlegen). Dabei stellt E_{\min} und E_{\max} die minimale und maximale Energie, sowie E_i die Energie des Individuums einer Population dar. Im nächsten Schritt werden durch phänotypische Zwei-Punkt-Kreuzung^[59] neue Strukturen generiert. Die Auswahl eines “Elternteils“ wird dabei durch das Roulette-Rad-Verfahren^[30] vorgenommen, wobei die Wahl eines Individuums dabei umso wahrscheinlicher wird desto größer dessen f_i -Wert ist. In der Regel werden bezogen auf die Populationsgröße 80% Nachkommen und (10 – 20)% Mutanten erzeugt. Mutanten dienen dazu, die Diversität der in der Population vorhandenen Struktur motive stetig hoch zu halten. Verschiedene Mutationen wie Rotationsmutation, Atom-Translations-Mutation oder neue zufällige Strukturen sind bekannt.^[30] Vor allem bei bimetallischen Systemen ist die Atomaustausch-Mutation, die

in Abbildung 3.2 zu schematisch dargestellt ist, notwendig, da so gezielt neue Homotope erzeugt werden können. Die generierten Nachkommen und Mutanten werden erneut lokal optimiert. Da die Population allerdings nur eine begrenzte Größe hat, kommt es, wie auch in der Biologie bekannt, zur natürlichen Selektion, so dass der Überschuss an Individuen mit zu hoher Energie aussortiert wird (Abbildung 3.2, Natürliche Selektion). Zusätzlich

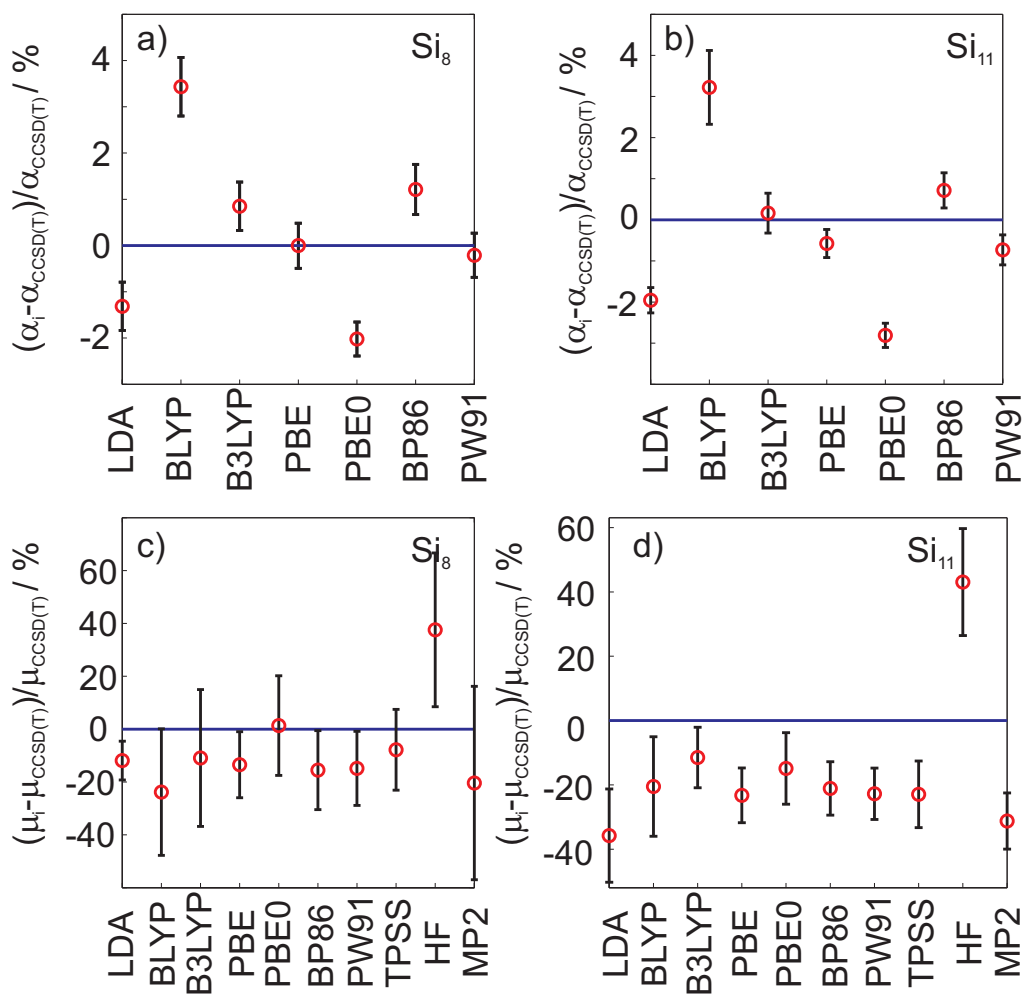


Abbildung 3.3: Vergleich zwischen theoretischen Vorhersagen von α und μ_0 für fünf Si_8 (a,c) und sechs Si_{11} (b,d) Clusterisomere relativ zu CCSD(T) Rechnungen.

zu der auf der potentiellen Energie basierten natürlichen Selektion, werden die Isomere noch aufgrund ihrer Trägheitsmomente unterschieden und selektiert. Somit werden nur Strukturen in die Population übernommen, die entsprechend niedrige Energien haben und deren Trägheitsmomente sich signifikant unterscheiden. Damit wird ebenfalls die Anzahl unterschiedlicher Strukturen in der Population hoch gehalten. Der beschriebene Ablauf des Fitnessfestlegens, Paarens, Mutierens, Minimierens und Selektierens wird als

eine Generation bezeichnet. Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis sich das energetisch niedrigste Isomer für eine voreingestellte Anzahl von Generationen nicht mehr ändert, um schließlich eine Optimierung der Strukturen und die Identifizierung des globalen Minimums zu ermöglichen.

Ist bei einem genetischen Algorithmus-Suchlauf das Konvergenzkriterium erfüllt, wird eine gewisse Anzahl von Isomeren (Abbildung 3.2, Mögliche Strukturen) aus der finalen Population ausgewählt. Dies sind meist alle Isomere die bis zu 0.5 eV höher in ihrer Energie liegen als der vorhergesagte Grundzustand (GS). Mit größeren Basissätzen werden diese Strukturen erneut optimiert, deren dielektrische Eigenschaften berechnet und im Anschluss gemäß deren relativen Energien sortiert, um in der Folge mögliche Molekularstrahlprofile zu simulieren. Da die beschriebene Methode der Strahlablenkung zum einen struktursensitiv aber vor allem abhängig von α und μ_0 ist, müssen die genannten Eigenschaften möglichst genau vorhergesagt werden. Strukturvorhersagen mit ausreichender Genauigkeit, im Rahmen des Fehlers des vorgestellten Experimentes, sind heutzutage mit DFT aber auch mit Störungstheorie- oder Coupled Cluster-Methoden^[60] möglich. Allerdings ist besonders die Qualität der berechneten μ_0 -Werte schwer einzuschätzen. Diese Problematik ist am Beispiel von fünf Si_8 und sechs Si_{11} Isomeren (siehe Referenz 61 für Strukturen) in Abbildung 3.3 verdeutlicht. Die Vorhersagen für α unter Verwendung eines 6-311G** Basissatzes und LDA,^[62] BLYP,^[63,64] B3LYP,^[63–65] PBE,^[66] PBE0,^[67] BP86^[63,68] und PW91^[69] Funktionalen (α_i) relativ zu CCSD(T)-Rechnungen ($\alpha_{\text{CCSD(T)}}$)^[70,71] sind in Abbildung 3.3 (a,b) dargestellt (alle Rechnungen mit NWChem v6.0^[72] auf BlueBEAR^[73]). Der rote Punkt symbolisiert dabei den Mittelwert über alle Clusterisomere und der Fehlerbalken deutet die zugehörige Standardabweichung an. Zu erkennen ist, dass zwar Abweichungen für α zwischen den Methoden und Isomeren existieren, diese allerdings maximal $\pm 4\%$ betragen und bezogen auf die experimentelle Genauigkeit unerheblich sind. Ein anderes Bild zeigt sich in Abbildung 3.3 (c,d) für vorhergesagte μ_0 -Werte. Zusätzlich zu den bereits genannten Methoden sind hier noch TPSS,^[74] HF^[60] und MP2^[75] Rechnungen ($\mu_{0,i}$) mit CCSD(T)-Ergebnissen ($\mu_{\text{CCSD(T)}}$) verglichen. Hier kommt es zu erheblichen Abweichungen die bis zu $\pm 10\%$ im Mittel (HF-Rechnungen ausgenommen) und $\pm 20\%$ in der Standardabweichung betragen können. Dieser Sachverhalt erfordert eigentlich eine tiefergehende theoretische wie auch experimentelle Behandlung. Aufgrund fehlender aussagekräftiger Dipolmomentmessungen für Cluster, konnte die Auswahl der theoretischen Methode nur aufgrund der Übereinstimmung mit hochgenauen Polarisierbarkeitsmessungen und -rechnungen für Atome getroffen werden, auch wenn dieses Vorgehen augenscheinlich nicht unproblematisch ist.

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

Die Überschallexpansion bei einer Düsentemperatur von 30 K führt zur Abkühlung der internen Freiheitsgrade der Cluster. Vor allem bei den Vibrationsfreiheitsgraden hat dies zur Folge, dass sich die Cluster im Vibrationsgrundzustand befinden. In einer ersten Näherung werden die Cluster dadurch als starr betrachtet. Somit kann die Auswertung der Strahlprofile mittels Modellen für rigide Rotoren erfolgen. Weiterhin zeigt die Berücksichtigung experimenteller Gegebenheiten, dass der Eintritt der Cluster in das elektrische Feld adiabatisch verläuft.^[32] Daher unterscheiden sich die Besetzungen der Rotationszustände mit und ohne elektrischem Feld nicht. Die Gültigkeit beider beschriebenen Annahmen wird in den folgenden Abschnitten vorausgesetzt.

3.2.1 Störungstheorie

Ist die Wechselwirkungsenergie zwischen elektrischem Feld und dem Cluster klein, sprich $\mu_z E_z / E_{\text{rot}} \ll 1$, wird die Rotationsbewegung des Clusters nahezu nicht durch das elektrische Feld beeinflusst. Die Energie ϵ_i eines symmetrischen Rotors kann dann quantenmechanisch durch

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{(0)} + \epsilon_i^{(1)} = \epsilon_i^{(0)} - \frac{K \cdot M}{J(J+1)} \mu_0 E_z - \frac{\alpha}{2} E_z^2 \quad (3.1)$$

erfasst werden.^[76,77] Dabei ist die Quantenzahl J mit der Länge des Rotationsdrehimpulses sowie K und M mit dessen Projektionen auf die molekülfeste c - (Symmetrieachse) bzw. laborfeste z -Achse verknüpft.^[32,76] Weiterhin beschreibt $\epsilon_i^{(0)}$ die Rotationsenergie ohne elektrisches Feld und entsprechend stellt $\epsilon_i^{(1)}$ eine Energiekorrektur durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld dar. Um den Einfluss dieser Energieänderung erster Ordnung (englisch: first order perturbation theory, FOPT) auf das Molekularstrahlprofil zu erfassen, darf nicht nur ein Rotationszustand i berücksichtigt werden, sondern es ist notwendig den Ensemble-Mittelwert aller möglicher Rotationszustände zu berechnen, da nur diese Größen mit experimentellen Observablen in Verbindung gebracht werden können. Eine solche Rechnung unter der Annahme einer sphärischen Clustergestalt ergibt, dass der Mittelwert $\langle d \rangle$ bzw. die Varianz des Strahlprofils $\langle b^2 \rangle$

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{mv^2} \alpha U^2; \quad \langle b^2 \rangle = \left(\frac{\gamma}{mv^2} \frac{\mu_0}{3} \right)^2 U^2 \quad (3.2)$$

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

mit der Polarisierbarkeit bzw. dem permanenten Dipolmoment verknüpft sind.^[48,78] Somit führt die Polarisierbarkeit zu einer Verschiebung und das permanente Dipolmoment zu einer Verbreiterung des Strahlprofils. Diese einfache Deutung der experimentellen Ergebnisse erlaubt α und μ_0 aus den experimentellen Werten unter Verwendung von Gleichung 3.2 zu extrahieren, ohne genaue Kenntnis über die Clusterstruktur (=sphärische Geometrie) zu besitzen. Dieses in der Literatur häufig verwendete Verfahren gestattet, ohne detaillierte

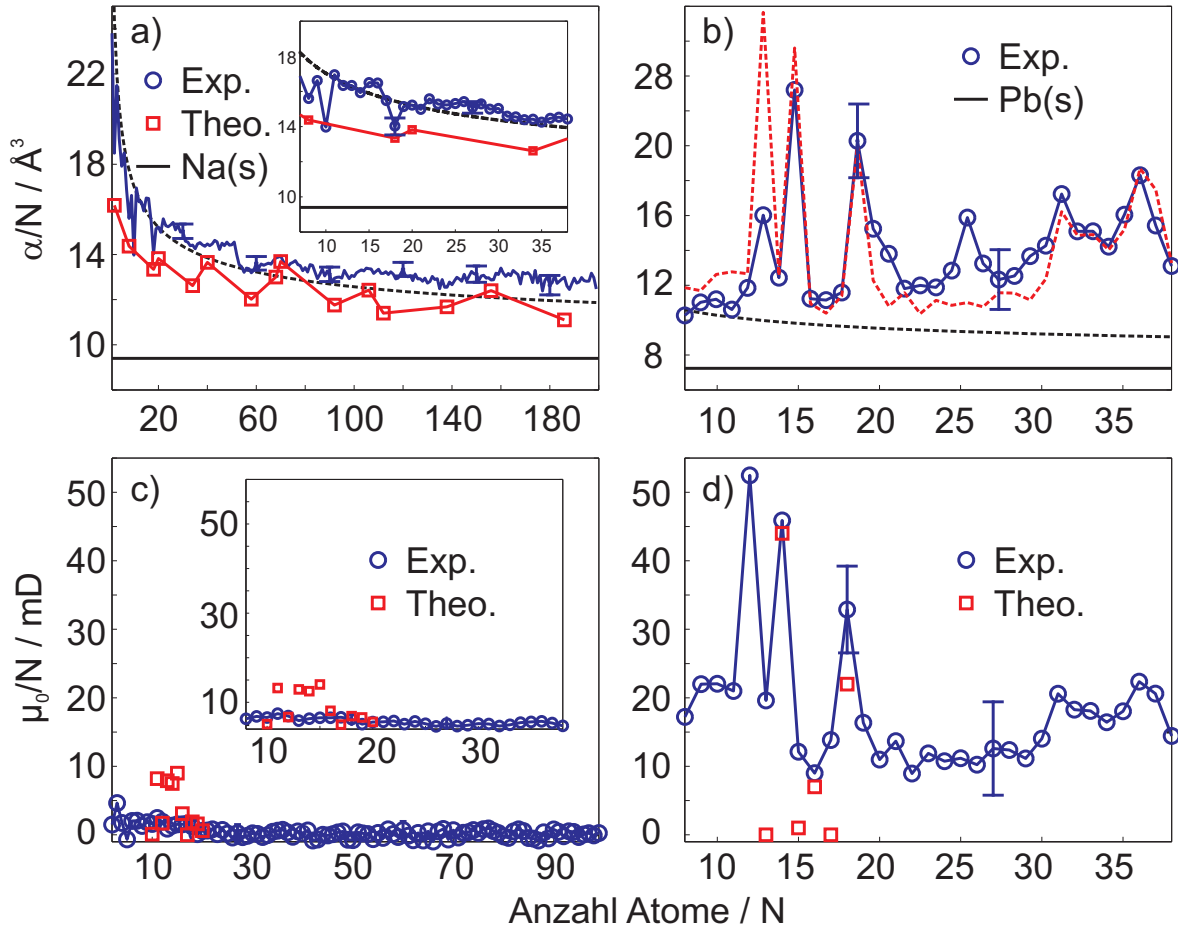


Abbildung 3.4: Vergleich der Polarisierbarkeit pro Atom (a,b) und des Dipolmoments pro Atom (c,d) für Natrium^[79] (a,c) und Blei^[80] (b,d). Die experimentellen Werte sind mit blauen Kreisen bzw. im Fall (a) mit einer blauen Linie dargestellt. In (a,b) symbolisiert die schwarze Linie die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers.^[81] Unter Berücksichtigung eines "spill-outs"^[82] von 1.0 \AA (Na) bzw. 0.5 \AA (Pb) wird die schwarz gestrichelte Linie erhalten. In (a) geben die roten Quadrate Ergebnisse aus Jellium-Rechnungen^[83] wieder, wohingegen bei der rot gestrichelten Kurve in (b) eine zusätzliche Energiekorrektur zweiter Ordnung (siehe Text) berücksichtigt wurde. Rote Quadrate in (c,d) symbolisieren aktuelle theoretische Vorhersagen^[84,85] für das Dipolmoment. In (a,c) ist der in (b,d) relevante Bereich nochmals hervorgehoben.

Analyse der Clusterstruktur, größenabhängige Trends der dielektrischen Eigenschaften zu erhalten.^[79,80,86–91] Beispielhaft ist in Abbildung 3.4 eine solche größenabhängige Analyse von α und μ_0 für Natrium^[79] und Blei^[80] dargestellt. Für Na_N zeigen kleine Cluster eine deutlich erhöhte Polarisierbarkeit pro Atom verglichen mit den dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers (Abbildung 3.4 a). Mit zunehmender Clustergröße wird allerdings ein stetiger Abfall von α/N offensichtlich. Dieses Resultat lässt sich deuten, indem die Cluster als kleine Kugeln mit Festkörpereigenschaften beschrieben werden. Berücksichtigt man weiterhin, dass die Valenzelektronen ein größeres Volumen einnehmen als klassisch für eine metallische Kugel (für Halbleitercluster muss zusätzlich die Dielektrizitätskonstante beachtet werden)^[32] erwartet wird, der so genannte “spill-out“-Effekt,^[82] kann die Polarisierbarkeit pro Atom zu

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(r_0 + \frac{\delta}{N^{1/3}} \right)^3 \quad (3.3)$$

berechnet werden.^[27,87] Hierbei ist r_0 der Festkörperbindungsabstand (bzw. der Wigner-Seitz-Radius),^[81] N die Anzahl der Clusteratome, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und δ die größenunabhängige “spill-out“ Länge. Dieses auf dem Jellium-Modell basierende Vorgehen ist qualitativ in der Lage, die beobachteten Messwerte zu beschreiben (Abbildung 3.4 a, gestrichelt schwarze Linie). Auch Jellium-DFT-Rechnungen^[83] sagen den beobachteten größenabhängigen Trend voraus (Abbildung 3.4 a, rote Vierecke). Zusätzlich zeigt sich auch beim Vergleich der gemessenen Dipolmomente (Abbildung 3.4 c) mit neuen DFT-Resultaten^[84] (Abbildung 3.4 c, rote Vierecke) für einige Clustergrößen eine befriedigende Übereinstimmung. Manche vorhergesagten Dipolmomente stimmen allerdings nur bedingt mit den gefundenen experimentellen Werten überein. Der genaue Grund für die Diskrepanz einiger Dipolmomentwerte ist zur Zeit noch nicht geklärt und könnte theoretische wie auch experimentelle Gründe haben. Grundsätzlich können aber für Na_N die Polarisierbarkeiten und teilweise auch die Dipolmomente durch eine einfache FOPT Analyse mit theoretischen Vorhersagen in Einklang gebracht werden. Allerdings liefert eine entsprechende FOPT Analyse für Pb_N Cluster und deren größenabhängige Polarisierbarkeiten unbefriedigende Ergebnisse (Abbildung 3.4 b, schwarz gestrichelte Linie). Dieses Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment lässt sich verstehen, wenn der Einfluss der Dipolmomente, welche für Pb_N beobachtet werden (Abbildung 3.4 d), berücksichtigt wird. Die Wechselwirkungsenergie zwischen dem permanentem Dipolmoment (~ 1 D) und dem elektrischen Feld ($\sim 1 \cdot 10^7$ V/m) ist in der Regel 10 – 100 mal größer als der entsprechende durch die Polarisierbarkeit ($\sim 100 \text{ \AA}^3$) hervorgerufene Energiebeitrag. Ist $\mu_z E_z / E_{\text{rot}}$ für einen reinen

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

Polarisierbarkeitsbeitrag bei den gegebenen Werten und $T_{\text{rot}} = 5$ K ungefähr 0.01, wird das Verhältnis bei der Anwesenheit eines entsprechenden permanenten Dipolmomentes auf ~ 0.5 vergrößert. Somit ist nicht mehr gegeben, dass die Rotationsbewegung durch das elektrische Feld unbeeinflusst bleibt. Eine zusätzliche Energiekorrektur zweiter Ordnung

$$\epsilon_i^{(2)} = \frac{\mu_0^2 E_z^2}{2B} \left[\frac{[J^2 - K^2][J^2 - M^2]}{J^3(2J+1)(2J-1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] \quad (3.4)$$

ermöglicht es den Einfluss des Feldes auf die Rotationsbewegung der Cluster teilweise zu erfassen.^[76,77] Allerdings muss bei diesem erweiterten Modell die Rotationskonstante um die Molekülsymmetrieachse (B) bekannt sein. Die Berücksichtigung dieser Energiekorrektur zweiter Ordnung (englisch: second order perturbation theory, SOPT) auf den Mittelwert der Verschiebung liefert

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{mv^2} \left(\alpha + \zeta(\kappa) \frac{\mu_0^2}{k_B T_{\text{rot}}} \right) U^2. \quad (3.5)$$

Dabei ist $\zeta(\kappa)$ eine Funktion, die Werte zwischen $(-1/3 + \pi/6)$ und $1/3$, in Abhängigkeit von $\kappa = I_a/I_c - 1$, annehmen kann.^[49,51] Die im Experiment beobachtete Strahlverschiebung hängt folglich nicht nur von der elektronischen Polarisierbarkeit α , sondern bei niedrigen T_{rot} von dem permanenten Dipolmoment ab. Wird diese partielle Ausrichtung für Pb_N -Cluster unter Annahme sphärischer Clustersymmetrie ($\zeta(0) = 2/9$), $T_{\text{rot}} = 3$ K und unter Verwendung der experimentell nach FOPT ermittelten Dipolmomente (Abbildung 3.4 d) berücksichtigt, kann eine qualitative Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erhalten werden (Abbildung 3.4 b, rot gestrichelte Linie). Eine entsprechende Korrektur kann für die Strahlverbreiterung nicht durchgeführt werden, da die auftretenden Summen divergieren.^[92] Allerdings ist es für einen symmetrischen Kreisel möglich, den Einfluss der Abweichung von der sphärischen Geometrie auf die Strahlverbreiterung zu berücksichtigen

$$\langle b^2 \rangle = \left(\frac{\gamma}{mv^2} \mu_0 U \right)^2 \frac{1}{3} \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{Arcsinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right), \quad (3.6)$$

wodurch sich strukturabhängige Strahlverbreiterungsänderungen^[50] von typischerweise $(5 - 30)\%$ ^[92], relativ zu der sphärischen FOPT Analyse, ergeben. Die Diskrepanz zu einigen theoretisch vorhergesagten Dipolmomenten,^[85] lässt sich damit allerdings immer noch nicht erklären (Abbildung 3.4 d, rote Quadrate). Somit liefern die vorgestellten störungs-

theoretischen Verfahren einen einfachen Ansatz die Molekularstrahlprofile zu analysieren. Entsprechende klassische Störungstheorierechnungen liefern identische Ergebnisse für Strahlverschiebung und -verbreiterung.^[51,92]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die auftretenden Effekte qualitativ oft gut zu beschreiben sind und auch mit entsprechenden theoretischen Trends in Einklang gebracht werden können. Andererseits ist es nur zu einem begrenzten Maße möglich, quantitative Aussagen zu treffen und auch Strukturinformationen sind in der Regel durch diese Auswertung nicht zugänglich. Um Strukturinformationen zu erhalten muss die "exakte" Cluster-Rotationsdynamik im elektrischen Feld simuliert werden. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Simulationsverfahren sind nicht auf Cluster mit bestimmter Symmetrie oder auf kleine Feldstärken (hohe T_{rot}) beschränkt. Aufgrund des großen Simulationszeitaufwandes ist es mit diesen Verfahren allerdings nicht möglich, alle Cluster über einem weiten Größenbereich detailliert zu untersuchen.

3.2.2 Klassischer Rotor

Für beliebige Feldstärken und Clusterstrukturen ist es nicht mehr möglich experimentelle Strahlprofile mittels störungstheoretischer Methoden auszuwerten. In Analogie zur makroskopischen Rotationsbewegung starrer Körper unter Berücksichtigung der Schwerkraft, z. B. der Planetenrotation, können Cluster als klassische, starre Kreisel aufgefasst werden, deren Rotationsbewegung durch die Wechselwirkung zwischen elektrischem Dipolmoment und Feld beeinflusst wird. Dieses klassische Bild lässt sich mit Hilfe des Bohrschen Korrespondenzprinzips begründen, gemäß dessen eine klassische Beschreibung gerechtfertigt ist, sobald sehr große Quantenzahlen vorliegen. Eine semiklassische Abschätzung zeigt, dass für die im Experiment untersuchten Systeme mit $T_{\text{rot}} \approx 5$ K und einem mittleren Trägheitsmoment von $I = 10^{-43}$ kg·m² typischerweise alle Zustände bis $J \approx \sqrt{3k_B T_{\text{rot}} I / \hbar^2} = 40$ besetzt sind. Folglich ist eine klassische Behandlung des Problems gerechtfertigt. Die klassische Bewegung eines starren Kreisels in einem externen Feld kann mit Hilfe der Eulerschen Gleichungen

$$\begin{aligned} D_a &= I_a \dot{\omega}_a + (I_c - I_b) \omega_b \omega_c \\ D_b &= I_b \dot{\omega}_b + (I_a - I_c) \omega_a \omega_c \\ D_c &= I_c \dot{\omega}_c + (I_b - I_a) \omega_a \omega_b \end{aligned} \tag{3.7}$$

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

beschrieben werden.^[93,94] Die in den Gleichungen auftretenden Drehmomente (D), Trägheitsmomente (I) und Winkelgeschwindigkeiten (ω) sind dabei für das körperfeste Koordinatensystem mit den Achsen (a, b, c) definiert (Wahl der Achsenbenennung an Referenz 76 angelehnt). Um die Gleichungen für das diskutierte Problem vollständig aufschreiben zu können, muss der Einfluss der Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Dipolmoment bekannt sein. Klassisch führt ein vorhandener Dipol zu einem Drehmoment $\vec{D} = \vec{\mu}_0 \times \vec{E}$, das in Gleichung 3.7 berücksichtigt werden muss. Die experimentellen Observablen sind allerdings immer im laborfesten und nicht im körperfesten Koordinatensystem definiert, so dass die im körperfesten Koordinatensystem definierten Größen zuvor ins laborfeste Koordinatensystem (x, y, z) transformiert werden müssen. Dies ist durch die Rotation des körperfesten relativ zu dem laborfesten Koordinatensystem mit der Transformationsmatrix

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \theta \sin \psi & -\cos \varphi - \sin \varphi \cos \theta \cos \psi & \sin \varphi \sin \theta \\ \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \cos \theta \sin \psi & \cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi & -\cos \varphi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

möglich. Da sich allerdings die Winkel (φ, θ, ψ) zeitlich in Abhängigkeit von ($\omega_a, \omega_b, \omega_c$) ändern, muss die Verknüpfung dieser Größen

$$\begin{aligned} \dot{\varphi} &= \omega_a \frac{\sin \psi}{\sin \theta} + \omega_b \frac{\cos \psi}{\sin \theta} \\ \dot{\theta} &= \omega_a \cos \psi - \omega_b \sin \psi \\ \dot{\psi} &= \omega_c - \omega_a \frac{\sin \psi \cos \theta}{\sin \theta} - \omega_b \frac{\cos \psi \cos \theta}{\sin \theta} \end{aligned} \quad (3.9)$$

berücksichtigt werden. Die Definition der Winkel (φ, θ, ψ) wurde dabei an Referenz 93 angelehnt. Diese sechs gekoppelten Differentialgleichungen (Gleichung 3.7 und Gleichung 3.9) erlauben es nach Wahl der Startparameter $(\varphi, \theta, \psi, \omega_a, \omega_b, \omega_c)_0$ zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt t alle genannten Größen zu berechnen. Allerdings tritt für $\theta = \{0, \pi\}$ eine Polstelle auf und die Gleichungen divergieren. Eine Transformation in Quaternionen erlaubt dieses Problem zu lösen und ermöglicht die numerische Integration mittels Predictor-Corrector^[95] verfahren.^[96,97]

Um diese Methode zu verwenden, werden zunächst die Parameter $\alpha, \vec{\mu}_0$ und (I_a, I_b, I_c) eines entsprechenden Clusterisomers aus quantenchemischen Rechnungen (Kapitel 3.1) benötigt. Im Anschluss wird mit Hilfe eines Metropolis Monte-Carlo Algorithmus^[98] bei vorgegebener Rotationstemperatur eine gewisse Anzahl von Startzuständen ausgewählt,

die ein experimentelles Ensemble repräsentieren sollen. Da es allerdings nur für eine endliche Anzahl an Zuständen möglich ist, die Simulation durchzuführen (in der Regel 2000), kann es zur Polarisation des Ensembles vor Eintritt in das elektrische Feld kommen. Dieses unphysikalische Verhalten wird behoben, indem für jeden Zustand ein Spiegelzustand mit gleicher Energie aber invertierter Orientierung erzeugt wird. Für jeden dieser

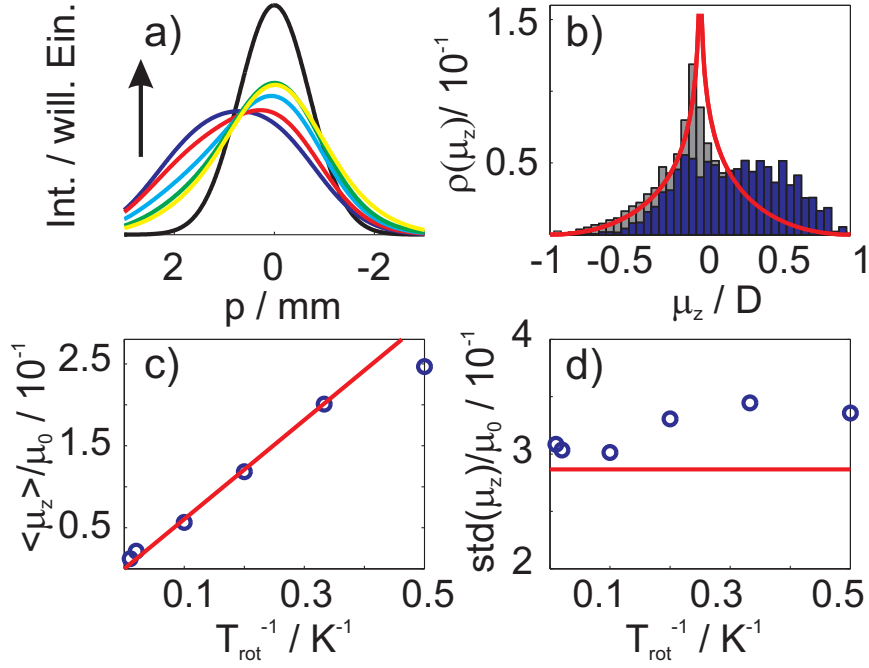


Abbildung 3.5: Strahlprofilsimulationen für einen prolaten, symmetrischen Rotor mit $\mu_c = 1$ D, $m = 1200$ amu, $v = 600$ m/s, $U = 15$ kV und $I_a/I_b = 1$, sowie $I_b/I_c = 2$ für verschiedenen T_{rot} . (a) Strahlprofil ohne (schwarz) und mit elektrischem Feld bei 2 K (blau), 3 K (rot), 5 K (cyan), 10 K (grün) und 100 K (gelb) Rotationstemperatur. (b) Dipolmomentverteilungsfunktion für Rotationstemperaturen von 2 K (blau) und 100 K (grau) im Vergleich zum Hochtemperaturgrenzfall für einen sphärischen Rotor (rot). (c,d) Normierter Mittelwert $\langle \mu_z \rangle$ (c, blaue Kreise) und Standardabweichung $\text{std}(\mu_z)$ (d, blaue Kreise) des Dipolmomentes als Funktion von T_{rot}^{-1} im Vergleich zu störungstheoretischen Vorhersagen (Gleichungen 3.5 und 3.6, rot).

Zustände werden die Gleichungen 3.7 und 3.9 numerisch in einem zeitlich variierenden elektrischen Feld E_z gelöst und dabei das zeitlich gemittelte Dipolmoment $\langle \mu_z \rangle_i^t$ jedes Zustandes i bestimmt. Die klassische Behandlung des Stark-Effekts in Gleichung 2.4 erlaubt nun $\langle \mu_z \rangle_i^t$ und α gemäß

$$d_i = \frac{A}{m_i v_i^2} \left(\langle \mu_z \rangle_i^t + \alpha E_z \right) \quad (3.10)$$

mit der Ablenkung des entsprechenden Zustandes in Verbindung zu setzen. Die Wahrscheinlichkeit $\rho(d_i)$ einen Zustand mit der Ablenkung d_i anzutreffen, wird aus der Statistik des Metropolis Monte-Carlo Algorithmuses erhalten. Charakteristische Größen der Verteilung, wie z.B. Mittelwert oder Varianz, sind dabei typischerweise mit einem $\sim 5\%$ -tigem statistischen Fehler behaftet. Durch Gleichung 2.5 kann ψ_1 , das Strahlprofil mit elektrischem Feld, aus den Werten von d_i und $\rho(d_i)$ sowie dem Profil ohne Feld ψ_0 erhalten werden. Beispielsweise ist in Abbildung 3.5 (a, gelb) eine Strahlprofilsimulation für einen prolaten, symmetrischen Rotor bei $T_{\text{rot}} = 100$ K veranschaulicht. Angenommen wurde eine Masse von 1200 amu, ein entlang der c -Achse ausgerichtetes Dipolmoment von 1 D, eine Translationsgeschwindigkeit von 600 m/s und eine angelegte Ablenkspannung von 15 kV. Zusätzlich sollen die Trägheitsmomente im Verhältnis $I_a : I_b : I_c = 2 : 2 : 1$ stehen. Der Effekt der elektronischen Polarisierbarkeit wird im Folgenden bei diesen Modellrechnungen vernachlässigt, um so den Einfluss des Dipolmoments auf die Strahlprofile isoliert zu betrachten. Die durch α verursachte Strahlablenkung lässt sich einfach durch eine der Polarisierbarkeit und dem Quadrat der Feldstärke proportionale Verschiebung der Strahlprofile bzw. Dipolmomentverteilungsfunktionen erfassen. Ebenfalls wurde ein experimentell beobachtetes,^[44,48] gaußförmiges Profil für ψ_0 bei den Simulationen verwendet. Setzt man die Strahlprofile ψ_0 und ψ_1 als experimentell gegeben voraus, können die Dipolmomentverteilungsfunktion durch Entfaltung (Umkehrung von Gleichung 2.5) gewonnen werden. In Abbildung 3.5 (b) ist in grau die zum Strahlprofil bei 100 K (Abbildung 3.5, gelb) zugehörige Dipolmomentverteilungsfunktion $\rho(\langle \mu_z \rangle_i^t) = \rho(\mu_z)$ dargestellt, die unter Verwendung von Gleichung 2.4 aus $\rho(d_i)$ erhalten werden kann ($\rho(\mu_z) \propto \rho(d_i)$). Ein Vergleich mit der analytischen Dipolmomentverteilung für einen sphärischen Rotor im Grenzfall sehr kleiner Feldstärken $\rho(\mu_z) = 1/2 \ln(\mu_0/\mu_z)$ (rot),^[99] spricht die FOPT-Verteilungsfunktion, zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung. Die Rotationsenergie ist für diesen Fall sehr viel größer als die Wechselwirkungsenergie und eine simple FOPT-Analyse stimmt nahezu mit der “exakten” Behandlung des Problems überein. Die Abweichung zwischen simulierter und analytischer Funktion lässt sich dabei durch die in der FOPT-Analyse nicht berücksichtigten Abweichung von der sphärischen Symmetrie erklären.^[50] Bei hohen Rotationstemperaturen kann für das Strahlprofil mit elektrischem Feld eine Gaußverteilung mit gegenüber ψ_0 veränderter Breite und Schwerpunkt beobachtet werden. Somit sind die Hochtemperatursimulationen konsistent mit den störungstheoretischen Vorhersagen erster sowie zweiter Ordnung (Gleichungen 3.2 und 3.5). Wird allerdings T_{rot} verringert (Abbildung 3.5 a) weicht zunehmend ψ_1 von einer Gaußverteilung ab. Der Einfluss des verringerten Wertes von T_{rot} kann auch in Abbildung 3.5 (b, blau) für $\rho(\mu_z)$ bei 2 K erkannt

werden. Die geringere Rotationsenergie führt zur partiellen Ausrichtung des Kreisels im elektrischen Feld und somit zu einem fehlerhaft vorhergesagtem Ablenkverhalten, wenn störungstheoretische Verfahren verwendet werden. Eine temperaturabhängige Analyse des mittleren Dipolmomentes ($\langle \mu_z \rangle \propto \langle d \rangle$, Gleichung 3.5) und der Standardabweichung ($\text{std}(\mu_z) \propto \sqrt{\langle b^2 \rangle}$, Gleichung 3.6) in Abbildung 3.5 (c,d) zeigt für hohe T_{rot} eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Störungstheorie-Modellen (rot) und Simulationen (blaue Kreise). Allerdings werden vor allem bei $\text{std}(\mu_z)$ für tiefe Temperaturen Unterschiede zwischen Störungstheorie und Simulation offensichtlich. Somit ist für niedrige Rotations Temperaturen (typischerweise (3 – 6) K im Experiment) oder hohe Feldstärken eine exakte Beschreibung der Rotationsdynamik notwendig, um die Strahlprofile richtig zu analysieren.

Meistens sind Cluster nicht sphärisch oder symmetrisch, sondern es handelt sich um asymmetrische Rotoren. Der Einfluss der verringerten Symmetrie des Trägheitsmoment-Tensors auf die Rotationsdynamik kann nicht mehr analytisch (auch ohne elektrisches Feld) erfasst werden und macht daher eine Simulation stets notwendig. In Abbildung 3.6 ist

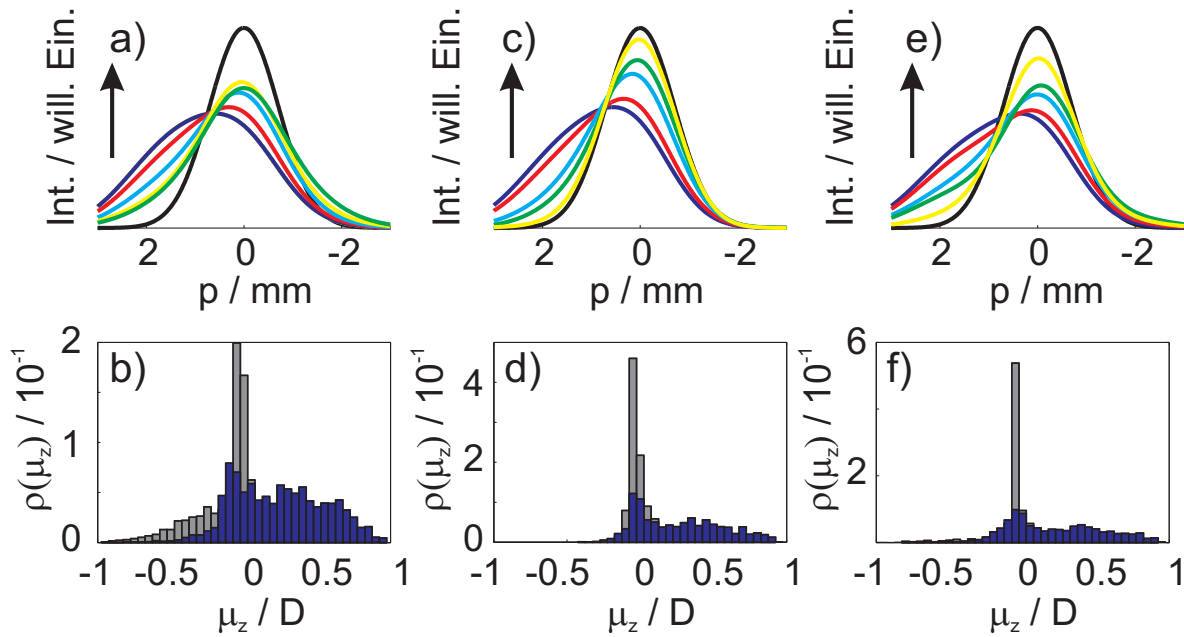


Abbildung 3.6: (a,c,e) Strahlprofile und (b,d,f) Dipolmomentverteilungsfunktionen eines asymmetrischen Rotors mit $I_a/I_b = 3/2$ und $I_b/I_c = 2$, sowie (a,b) $\mu_c = 1$ D, (c,d) $\mu_b = 1$ D und (e,f) $\mu_a = 1$ D für verschiedene Temperaturen. (a,c,e) Strahlprofile sind für 2 K (blau), 3 K (rot), 5 K (cyan), 10 K (grün) und 100 K (gelb) und (b,d,f) $\rho(\mu_z)$ für 2 K (blau) und 100 K (grau) Rotationstemperatur dargestellt. Die Simulationsparameter sind dabei den Simulationen für den symmetrischen Rotor (Abbildung 3.5) identisch.

die Veränderung der Strahlprofile und der Dipolmomentverteilungsfunktion $\rho(\mu_z)$ durch

Variation der Orientierung des Dipolmomentes im körperfesten Koordinatensystem als Funktion der Temperatur für asymmetrische Rotoren schematisch verdeutlicht. Die Simulationsparameter sind mit den zuvor beschriebenen Rechnungen des symmetrischen Kreisel identisch. Nur die Orientierung des Dipolmomentes wurde variiert, wobei $I_a/I_b = 3/2$ und $I_b/I_c = 2$ verwendet wurde. Für Abbildung 3.6 (a,b) ist das Dipolmoment entlang der c -Achse orientiert und die Rotationsdynamik unterscheidet sich im Vergleich zu dem symmetrischen Rotor nur aufgrund der Symmetrie des Trägheitsmoment-Tensors. Für $T_{\text{rot}} = 100$ K ergibt sich für $\rho(\mu_z)$ wieder eine annähernd logarithmische Verteilungsfunktion, die sich aus störungstheoretischen Überlegungen ergibt (Abbildung 3.5). Genau wie bei dem symmetrischen Rotor zeigt sich für $\rho(\mu_z)$ und somit auch für ψ_1 (Abbildung 3.5 a, blau) bei 2 K eine Asymmetrie der Verteilung bzw. des Profils in Richtung hoher Feldstärke. Ein ähnliches Bild zeigt sich für Simulationen, bei denen das Dipolmoment entlang der a - bzw. b -Achse ausgerichtet ist. Quantitativ gibt es geringfügige Unterschiede, für ein entlang a , b oder c orientiertes Dipolmoment, qualitativ unterscheidet sich das Ablenkverhalten allerdings nicht. Wird die Rotationstemperatur allerdings erhöht, unterscheiden sich die asymmetrischen Kreisel Simulationen grundlegend. Wie deutlich anhand der Strahlprofile für 100 K (Abbildung 3.5 c und e, blau) und in den entsprechenden Dipolmomentverteilungsfunktionen (Abbildung 3.5 d und f, grau) erkannt werden kann, kommt es zu einer verringerten Strahlverbreiterung verglichen mit einem entlang der c -Achse ausgerichteten Dipolmoment. Dieser Effekt ist für das entlang b orientierte Dipolmoment am stärksten ausgeprägt. Die physikalische Ursache dieses Effekts kann mittels der Rotationsdynamik eines asymmetrischen Kreisels verstanden werden. Für einen symmetrischen Rotor tragen nur Rotationsbahnen um die c -Achse zu einem im zeitlichen Mittel von Null verschiedenen Dipolmoment bei. Handelt es sich allerdings um einen asymmetrischen Kreisel, können, in Abhängigkeit der Trägheitsmomentverhältnisse, ebenfalls stabile Rotationstrajektorien um die a -Achse existieren. In diesem Fall kann die zeitlich gemittelte Dipolmomentkomponente entlang a ungleich Null sein. Allerdings gibt es keine festen Rotationsbahnen um b und daher sollte sich auch das entlang b orientierte Dipolmoment immer herausmitteln.^[32,92,93] Dieses Bild erklärt qualitativ das Hochtemperaturverhalten für asymmetrische Rotoren. Für geringere Rotationstemperaturen kommt es dagegen zu einer Ausrichtung der Kreisel im elektrischen Feld. Diese Orientierung ist offensichtlich im Wesentlichen nur vom Betrag des Dipolmoments abhängig und führt somit zu qualitativ ähnlichen Verteilungsfunktionen und Molekularstrahlprofilen. Typische experimentelle Rotationstemperaturen liegen zwischen 3 K und 6 K. Somit ist vor allem der Bereich zwischen Hoch- und Tieftemperaturgrenzfall von Interesse. Auch hier kommt es zu einem unterschiedliche Ablenkverhalten je

nach Orientierung der Dipolmomente im laborfesten Koordinatensystem. Somit erlaubt die Methode nicht nur Cluster mit unterschiedlichen Dipolmoment-Beträgen, sondern auch unterschiedlichen Orientierungen der Dipolmomente zu diskriminieren. Nicht unerwähnt soll dabei der Sachverhalt bleiben, dass der Einfluss kleinster Störungen auf das Rotationsverhalten asymmetrischer Rotoren einen erheblichen Einfluss haben kann. Rotations-Vibrationskopplungen in Folge thermischer Anregungen, sowie Stöße mit dem Hintergrundgas scheinen zu einem unvorhersehbaren chaotischen Rotationsverhalten zu führen^[100,101] und somit ist es notwendig dies von experimenteller Seite im Vorhinein auszuschließen.

Bei dem vorgestellten Simulationsverfahren wurde die Näherung gemacht, dass der Cluster als klassischer Kreisel behandelt werden kann. Im folgenden Kapitel wird nun die Berechnung der Rotationsdynamik eines starren Rotors im elektrischen Feld mittels quantenmechanischer Methoden erläutert, auch wenn nicht erwartet wird, dass abweichende Ergebnisse zu den hier präsentierten Simulationsergebnissen erhalten werden.

3.2.3 Quantenmechanischer Rotor

Die quantenmechanische Beschreibung eines starren Rotors mit variabler Gestalt und bei beliebiger Feldstärke erfolgt mittels des zugehörigen Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{Stark}}, \quad (3.11)$$

der sich aus dem Rotationshamilton-Operator \hat{H}_{rot} , welcher die Rotationsbewegung beschreibt, und dem Hamilton-Operator des Stark-Effekts \hat{H}_{Stark} , der die Wechselwirkung zwischen Dipolmoment und elektrischen Feld erfasst, zusammensetzt.^[76,77] Im Allgemeinen gilt

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \quad (3.12)$$

und

$$\hat{H}_{\text{Stark}} = \mu_a E_z \hat{S}_{az} + \mu_b E_z \hat{S}_{bz} + \mu_c E_z \hat{S}_{cz}, \quad (3.13)$$

wobei mit \hat{J}_i die zugehörigen Drehimpuls-Operatoren bezeichnet werden. Die Operatoren \hat{S}_{ij} sind Transformations-Operatoren, die das laborfeste und das körperfeste Koordinatensystem verknüpfen und somit als quantenmechanisches Analogon der Transformationsmatrix von Gleichung 3.8 aufzufassen sind. Auch ohne elektrisches Feld kann keine exakte Lösung für einen Rotor beliebiger Gestalt gefunden werden. Daher wird die Zustandsgleichung in

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

der Basis der symmetrischen Rotor Wellenfunktionen $|J, K, M\rangle$ entwickelt. Somit müssen alle Matrix-Elemente, die für die symmetrische Rotor-Basis ungleich Null sind, bekannt sein. Die schon zuvor diskutierten Quantenzahlen J, K, M sind durch die Matrixelemente

$$\begin{aligned}\langle J, K, M | \hat{J}^2 | J, K, M \rangle &= J(J+1)\hbar^2 \\ \langle J, K, M | \hat{J}_c | J, K, M \rangle &= K\hbar \\ \langle J, K, M | \hat{J}_z | J, K, M \rangle &= M\hbar\end{aligned}\quad (3.14)$$

mit den entsprechenden Operatoren verbunden. Anschaulich ist dabei J mit der Länge des Drehimpulsvektors verknüpft und K bzw. M können als dessen Projektionen auf die c bzw. z -Achse interpretiert werden. Durch elementare aber aufwendige Drehimpuls-Algebra werden die aus \hat{H}_{rot} resultierenden nicht verschwindenden Matrix-Elemente

$$\begin{aligned}\langle J, K, M | \hat{H}_{\text{rot}} | J, K, M \rangle &= \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b} \right) [J(J+1) - K^2] + \frac{\hbar^2}{2I_c} K^2 \\ \langle J, K, \pm 2M | \hat{H}_{\text{rot}} | J, K, M \rangle &= \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \\ &\quad [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}\end{aligned}\quad (3.15)$$

erhalten. Die Matrix-Elemente

$$\begin{aligned}\langle J, K, M | \hat{H}_{\text{Stark}} | J, K, M \rangle &= -\frac{K \cdot M}{J(J+1)} \mu_c E_z \\ \langle J+1, K, M | \hat{H}_{\text{Stark}} | J, K, M \rangle &= -\frac{\sqrt{(J+1)^2 - K^2} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \mu_c E_z \\ \langle J, K \pm 1, M | \hat{H}_{\text{Stark}} | J, K, M \rangle &= -\frac{M \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}}{2J(J+1)} \mu_a E_z \\ &\quad \pm i \frac{M \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}}{2J(J+1)} \mu_b E_z \\ \langle J+1, K \pm 1, M | \hat{H}_{\text{Stark}} | J, K, M \rangle &= -\frac{\sqrt{(J+1)^2 - M^2} \sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \mu_a E_z \\ &\quad - i \frac{\sqrt{(J+1)^2 - M^2} \sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \mu_b E_z\end{aligned}\quad (3.16)$$

für \hat{H}_{Stark} ergeben sich durch entsprechende Berechnungen.^[76,77] Die Gleichungen 3.15 und 3.16 verdeutlichen, dass sich ein asymmetrischer Kreisel mit einem Dipolmoment entlang c nur durch den Wert der Rotationsenergie, aber nicht durch seinen Stark-Effekt von einem symmetrischen Kreisel ($\mu_a = \mu_b = 0$ und $I_a = I_b$) unterscheiden wird. Zu qualitativen Unterschieden zwischen symmetrischen und asymmetrischen Rotoren ($\rho(\mu_z)$ kann sich allerdings aufgrund der Besetzungszahlen unterscheiden) wird es erst durch Dipolmoment-Komponenten entlang a und b kommen. Diese grundlegende Schlussfolgerung, die nur aufgrund der von Null verschiedenen Matrixelemente (Gleichung 3.12 und Gleichung 3.13) getroffen wurde, entspricht den Vorhersagen aus den klassischen Simulationen (Kapitel 3.2.2). Für einen asymmetrischen Rotor werden die Eigenwerte der Rotationszustände als Funktion des elektrischen Feldes durch Diagonalisieren der Hamilton-Matrix Gleichung 3.11 mit einer endlichen $|J, K, M\rangle$ -Basis erhalten. Im elektrischen Feld verbleibt nur M als eine "gute" Quantenzahl, da alle J - und K -Zustände eines asymmetrischen Rotors mit endlichen Dipolmoment-Komponenten entlang a und/oder b mischen. Folglich wird für jedes M die zugehörige \mathbf{H} -Matrix in der gewählten $|J, K, M\rangle$ -Basis (dabei wird typischerweise die Basissatzgröße als $J_{\text{max}} = M + 20$ gewählt) für alle zugehörigen K -Zustände bis zu einem maximalen M -Wert diagonalisiert. In der Praxis werden die beschriebenen Rechnungen mittels Diagonalisieren einer Supermatrix durchgeführt, die eine Verringerung des Rechenaufwands durch die in der Matrix auftretende Blockstruktur ermöglicht.^[100,101] Für einen symmetrischen Rotor mischen nur unterschiedliche J -Zustände im elektrischen Feld (Gleichung 3.16), wodurch es möglich ist, die Eigenwerte für gegebene K - und M -Werte durch diagonalisieren der tridiagonalen Hamilton-Matrix zu finden. Typischerweise werden alle J -Zustände bis $10 \times k_B T_{\text{rot}}$ in einer Basis mit der Größe $100 \times k_B T_{\text{rot}}$ berücksichtigt. Unabhängig von der Symmetrie des Rotors werden Rechnungen für drei Feldstärken, kein Feld, elektrisches Feld E_z und $E_z + \Delta E_z$, mit den Energien $\epsilon_i^{(0)}$, ϵ_i und $\epsilon_i + \Delta \epsilon_i$, benötigt und numerisch die Ableitung $\Delta \epsilon_i / \Delta E_z = \mu_{z,i}$ jedes Zustandes $|i\rangle$ bestimmt. Dabei bezeichnet $\mu_{z,i}$ das quantenzustands-spezifische Dipolmoment entlang der z -Achse. Entsprechend kann unter Verwendung von Gleichung 2.4 die Ablenkung

$$d_i = \frac{A}{m_i v_i^2} (\mu_{z,i} + \alpha E_z) \quad (3.17)$$

erhalten werden. Durch die Annahme eines adiabatischen Feldeintritts der Cluster genügen $\epsilon_i^{(0)}$ und T_{rot} , um die Verteilungsfunktion $\rho(\mu_{z,i}) = \rho(\mu_z)$ mit Hilfe einer Boltzmann-Verteilung für jeden Zustand $|i\rangle$ zu berechnen. Mittels Gleichung 2.5 ist somit, wie auch im klassischen Rotor-Fall, die Vorhersage des Strahlprofils möglich.

3.2 Auswertung elektrischer Ablenkmessungen für den Fall eines rigiden Rotors

Allerdings ist es nicht instruktiv erneut verschiedenen Strahlprofile, wie im Fall der klassischen Simulationen geschehen (Kapitel 3.2.2), zu diskutieren. Eher ist es sinnvoll,

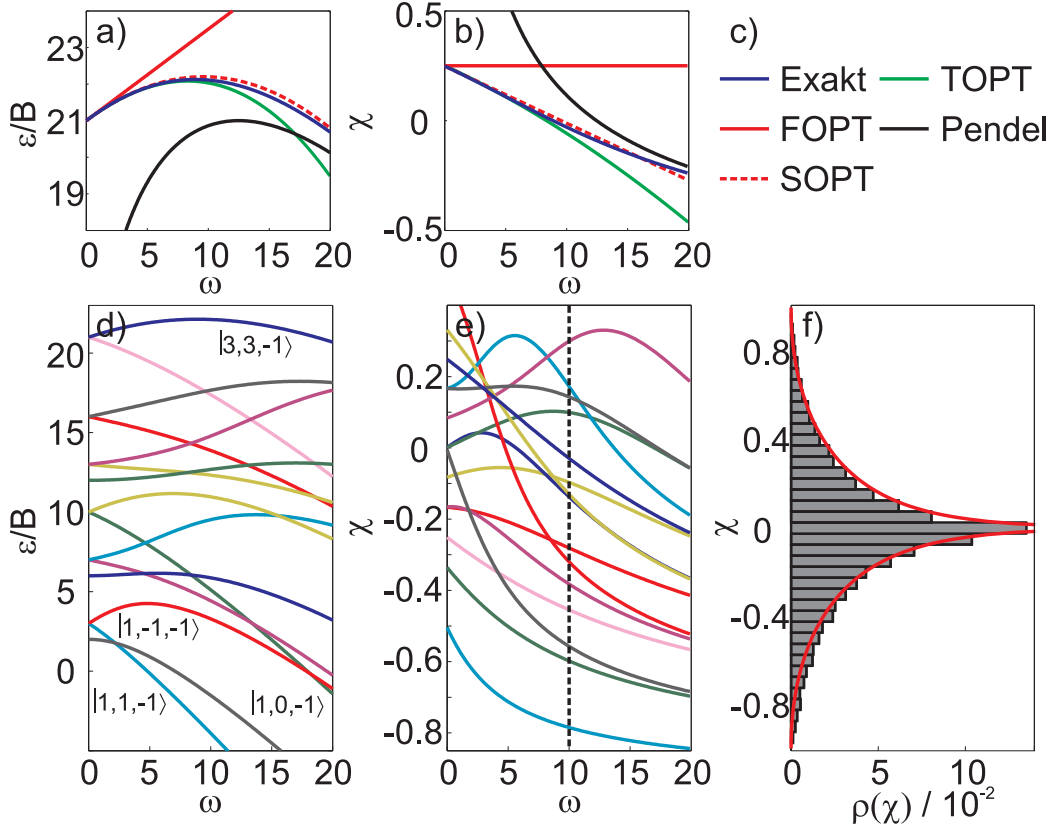


Abbildung 3.7: (a) ϵ/B und (b) $\chi = d\epsilon/d(B\omega)$ als Funktion von ω für den $|3,3,-1\rangle$ Zustand eines symmetrischen Rotors im Vergleich zu Vorhersagen aus störungstheoretischen Rechnungen (Legende in c). Ergebnisse der numerisch “exakten“ Matrixdiagonalisierung für (d) ϵ/B und (e) χ der 15 niedrigsten Zustände mit $M = -1$ als Funktion von ω . Einige Zustände sind den entsprechenden Kurven zugeordnet. (f) Symmetrische Rotor-Verteilungsfunktion (grau) für $\omega = 10$ und $k_B T_{\text{rot}} = 250 \cdot B$ im Vergleich zu der FOPT-Verteilungsfunktion (rot). Für alle Rechnungen wurden die in Abbildung 3.2.2 für den symmetrischen Rotor eingeführten Parameter verwendet.

die Vorhersagen für die Dipolmomentverteilungsfunktion, die alle Informationen über das Ablenkverhalten enthält und somit das simulierte Strahlprofil bestimmt, der verschiedenen Modelle zu vergleichen. Dafür ist in Abbildung 3.7 das Stark-Diagramm für einen symmetrischen Rotor (identische Parameter wie für den klassischen symmetrischen Rotor) und dessen $\rho(\mu_z)$ verdeutlicht. Dabei wurden die dimensionslosen Größen ϵ/B , $\omega = \mu_0 E_z/B$ und $\chi = d\epsilon/d(B\omega)$ eingeführt. Zunächst soll der Verlauf eines einzelnen Rotationszustandes, hier wurde willkürlich der Zustand $|3,3,-1\rangle$ gewählt, als Funktion

von ω mit störungstheoretischen Ergebnissen verglichen werden (Abbildung 3.7 a und b). Im Feld mischt der Rotationszustand mit den Zuständen $|2, 3, -1\rangle$ und $|4, 3, -1\rangle$. Der Einfachheit halber soll der Zustand aber weiter mit $|3, 3, -1\rangle$ bezeichnet werden. Neben FOPT (Gleichung 3.1) und SOPT (Gleichung 3.4) werden zusätzlich eine Energiekorrektur dritter Ordnung (englisch: third order pertubation theory, TOPT)

$$\epsilon_i^{(3)} = \frac{\mu_z^3 E_z^3}{4B^2} \left[\left(\frac{K \cdot M}{J(J+1)} - \frac{K \cdot M}{(J+1)(J+2)} \right) \left(\frac{[(J+1)^2 - K^2] [(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^4 (2J+1)(2J+3)} \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{K \cdot M}{J(J+1)} - \frac{K \cdot M}{J(J-1)} \right) \left(\frac{[J^2 - K^2] [J^2 - M^2]}{J^4 (2J-1)(2J+1)} \right) \right] \quad (3.18)$$

und der Hochfeld-Grenzfall, das so genannte Stark-Pendel,

$$\epsilon_i^{(\text{Pendel})} = \sqrt{2\mu_z E_z B(2J - |K + M| + 1) - \mu_z E_z} + \left(\frac{I_b}{I_c} - 1 \right) BK^2 \\ + KMB + \frac{3(K - M)^2 - 3 - (2J - |K + M| + 1)^2}{8} B \quad (3.19)$$

diskutiert.^[102] Es fällt bei dem Vergleich zwischen den störungstheoretischen Modellen mit dem exakten Verlauf der Energie des Rotationszustandes auf, dass FOPT, SOPT und TOPT für kleine ω eine sehr gute Beschreibung von ϵ/B ermöglichen, während bei FOPT für χ schon erhebliche Unterschiede auftreten. FOPT sagt einen konstanten Stark-Effekt voraus, wohingegen die numerische Simulation eine deutliche Änderung von χ mit ω offensichtlich werden lässt. Für intermediäre und große ω -Werte erlaubt nur die SOPT-Näherung die Energie und den Stark-Effekt annähernd quantitativ zu beschreiben, wobei sich für große ω auch die Lösung für das Stark-Pendel an die numerischen Ergebnisse annähert. Für große ω kann eine schlechtere Beschreibung von ϵ/B durch eine TOPT-als durch eine SOPT-Analyse beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in der Literatur bekannt und wird auf das Überschätzen des Mischens verschiedener J -Zustände für zu große ω zurückgeführt.^[102] Allerdings erlaubt dieser Vergleich noch nicht darauf zurück zu schließen, inwieweit sich Dipolmomentverteilungsfunktionen voneinander unterscheiden werden. Dafür sind in Abbildung 3.7 (d) die Energien der 15 energetisch niedrigsten Zustände mit $M = -1$ dargestellt. Da nur J -Zustände mit gleichem K und M miteinander mischen, kann es zu Kreuzungen zwischen verschiedenen Zuständen kommen, d.h. die energetische Abfolge der Rotationszustände kann sich im elektrischen Feld verändern. Die Ableitung der Energie für die entsprechenden Zustände χ in Abhängigkeit von ω ist in Abbildung 3.7 (e) dargestellt. Das Vorgehen zur Berechnung einer Verteilungsfunktion,

die hier nun mit $\rho(\chi)$ bezeichnet werden soll, ist ebenfalls veranschaulicht. Die χ -Werte für eine beliebige Feldstärke (hier $\omega = 10$) werden für alle Zustände berechnet (schwarz gestrichelte Linie). Die Berücksichtigung der Besetzung, wie oben beschrieben, erlaubt es $\rho(\chi)$ für eine Rotationstemperatur (hier $k_B T_{\text{rot}} = 250 \cdot B$) vorherzusagen (Abbildung 3.7 f in grau). Dabei wurden nicht nur die gezeigten 15 Zustände (diese würden nur einen Anteil einer Flanke der Verteilung wiedergeben), sondern alle Zustände bis $2500 \cdot B$ berücksichtigt. Der Vergleich mit der FOPT-Verteilungsfunktion (rot) offenbart nicht nur eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem erwarteten Hochtemperaturverhalten, sondern stimmt auch gut mit klassischen Rotor-Simulationen überein. Im Rahmen der numerischen Genauigkeit sind beide Verteilungsfunktionen identisch. Trotzdem stellt sich die Frage, warum die FOPT-Verteilungsfunktion eine so gute Übereinstimmung mit exakten Rechnungen zeigt, obwohl der Vergleich des Verlaufs einzelner Rotationszustände als Funktion von ω mit FOPT-Vorhersagen nur mäßige Ergebnisse liefert (Abbildung 3.7 b). Dieses Verhalten lässt sich qualitativ verstehen, wenn mehr als nur ein Rotationszustand in die Diskussion mit einbezogen wird. Für den Zustand $|3, 3, -1\rangle$ wird der Stark-Effekt durch eine FOPT-Analyse in positive Richtung deutlich überschätzt. Der entsprechende $|3, -3, -1\rangle$ Zustand weist allerdings im FOPT-Modell einen zu großen negativen Stark-Effekt auf. Für alle Zustände, bei denen K oder M Null sind, oder für Zustände mit großem J aber kleinem K und M tritt in 1. Ordnung kein oder nahezu kein Stark-Effekt auf und somit wird $\mu_{z,i}$ dieser Zustände systematisch unterschätzt. Da nun alle Rotationszustände berücksichtigt werden, kommen nahezu gleich viele Zustände mit über- und unterschätztem Stark-Effekt vor. Der Fehler den die FOPT-Analyse für jeden einzelnen Zustand macht hebt sich im Mittel auf, was einem erlaubt, für kleine aber endliche Feldstärken eine valide Vorhersage mittels FOPT zu treffen.

Abschließend sollen die quantenmechanischen Vorhersagen für einen asymmetrischen Rotor mit denen aus klassischen Rotor-Simulationen verglichen werden. Dafür sind in Abbildung 3.8 (a) die 20 energetisch niedrigstliegenden Zustände eines asymmetrischen Rotors dargestellt. Die Simulationsparameter sind gegenüber den in Kapitel 3.2.2 präsentierten klassischen Rechnungen unverändert, außer dass die Orientierung des Dipolmoments $\mu_a = \sqrt{2/3} D$ und $\mu_c = \sqrt{1/3} D$ beträgt. Der qualitative Unterschied zu dem Stark-Diagramm des symmetrischen Rotors wird direkt offensichtlich. Bei einem asymmetrischen Rotor mit dem hier gewählten Dipolmoment mischen alle J - und K -Zustände. Folglich treten keine Zustandskreuzungen auf und demzufolge ändert sich auch nicht die energetische Abfolge der Quantenzustände. Dieses im Englischen als avoided-crossing bezeichnete Verhalten hat erhebliche Auswirkung auf die Rotationsdynamik der Cluster. Am deutlichsten

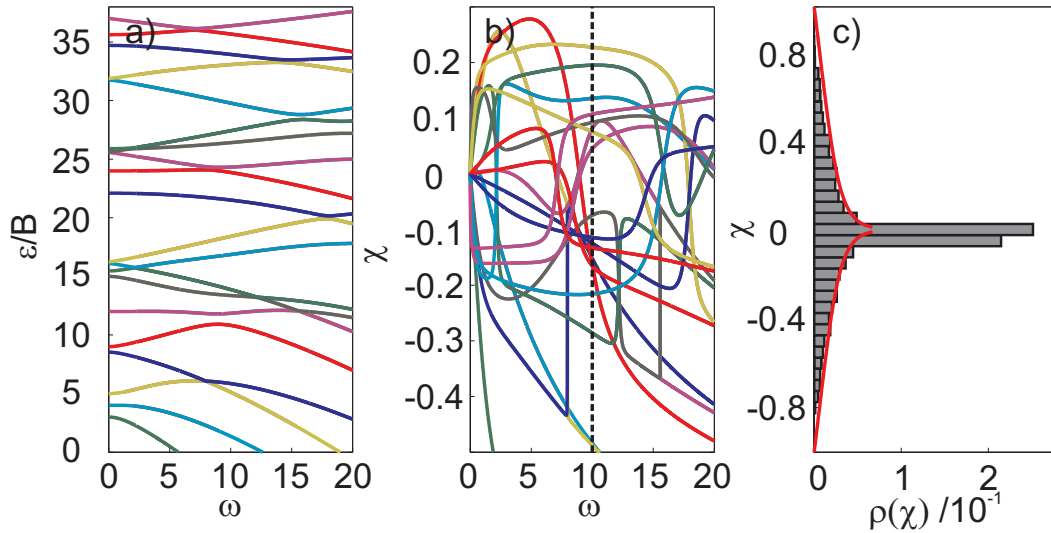


Abbildung 3.8: (a) ϵ/B und (b) χ der 20 niedrigsten asymmetrischen Rotor Zustände mit $M = -1$ als Funktion von $\omega = |\vec{\mu}_0|E_z/B$. (c) Asymmetrische Rotor-Verteilungsfunktion (grau) für $\omega = 10$ und $k_B T_{\text{rot}} = 250 \cdot B$ im Vergleich zu der FOPT-Verteilungsfunktion (rot). Für das Dipolmoment wurde $\mu_a = \sqrt{2/3} D$ und $\mu_c = \sqrt{1/3} D$ verwendet. Alle weiteren Parameter sind identisch zu den asymmetrischen Rotor Simulationen aus Abbildung 3.2.2.

tritt der Einfluss der verbotenen Kreuzungen in Abbildung 3.8 (b) zutage. An den Stellen an denen verbotene Kreuzungen auftreten, kommt es zur sprunghaften Variationen von χ , wobei sich das Dipolmoment eines Zustandes in einem sehr kleinen Bereich $d\omega$ schlagartig verändert. Dieses Verhalten erlaubt die für $\omega = 10$ und $k_B T_{\text{rot}} = 250 \cdot B$ berechnete Verteilungsfunktion (Abbildung 3.8 c, grau) qualitativ zu verstehen. In Abbildung 3.8 (c) scheint es zwei Verteilungsfunktionen zu geben, die überlagert sind. Zum einen gibt es einen Teil, der sich sehr ähnlich der sphärischen Rotor-Hochtemperatur-Verteilungsfunktion verhält und daher auch gut durch den Vergleich mit der analytischen FOPT-Funktion (rot) zu beschreiben ist. Zum anderen gibt es aber auch erheblich mehr Zustände mit einem sehr kleinen Stark-Effekt. Dies lässt sich damit deuten, dass es für einen starren Rotor ausgesprochen viele nah beieinander liegende Zustände gibt. Weist ein Zustand nun einen großen bzw. mit der Feldstärke immer größer werdenden Stark-Effekt auf, nähert sich dieser Zustand einem anderen nahe liegenden Rotationsniveau an. Folglich tritt bei einem asymmetrischen Rotor eine Vorzeichenumkehr von χ in der Nähe dieser verbotenen Kreuzung auf und es kommt im Mittel zu einer starken Reduktion des Stark-Effekts. Dies kann auch gut in Abbildung 3.8 (b) erkannt werden, da hier die Dichte der Zustände zwischen $-0.2 \leq \chi \leq 0.2$ für alle ω deutlich größer ist als für den entsprechenden symmetrischen Rotor (Abbildung 3.7). Hauptsächlich tritt dieser durch verbotene Kreuzungen verursachte

Effekt für Zustände mit großem J und somit höherer Zustandsdichte auf. Für geringere Rotationstemperaturen steigen die Besetzungszahlen für Zustände mit kleinem J , die mit höherer Wahrscheinlichkeit ungestörte (ohne verbotene Kreuzung) Rotationszustände aufweisen. Der Anteil der Gesamtverteilungsfunktion, der qualitativ der symmetrischen Rotor-Verteilungsfunktion ähnelt, wird daher für geringe T_{rot} immer größer. Diese Deutung ist auch konsistent mit dem asymmetrischen Rotor-Verhalten in klassischen Simulationen (Kapitel 3.2.2).

Aus der Diskussion geht hervor, dass die klassische und quantenmechanische Beschreibung eines starren Rotors im elektrischen Feld dieselben Ergebnisse liefern und folglich komplementär zueinander genutzt werden können. Nur für eine quantenzustands-spezifische Analyse der Strahlprofile, welche nur für sehr leichte und/oder sehr kalte Rotoren notwendig ist, kann man ausschließlich das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren verwenden.^[103] Für die Beschreibung eines starren Kreisel stehen somit mehrere Modelle zur Verfügung, um die experimentellen Strahlprofile zu analysieren^[104] und theoretische Strukturvorhersagen zu überprüfen. Im Fall von heißen Rotoren können allerdings Vibrationen und Isomerisierungen einen erheblichen Einfluss auf die erhaltenen Strahlprofile haben. Mögliche Konsequenzen für die Rotationsdynamik werden im folgenden Kapitel beschrieben.

3.3 Flexible Cluster im elektrischen Feld

Die im vorhergegangenen Kapitel vorgestellten Verfahren erlauben Molekularstrahlablenmessungen von starren Rotoren im elektrischen Feld zu interpretieren. Wird nun allerdings die Düsentemperatur soweit erhöht, dass die starre Rotor-Näherung ihre Gültigkeit verliert, wird die Auswertung der erhaltenen Strahlprofile deutlich verkompliziert. Um daher zunächst qualitativ die erhaltenen Strahlprofile diskutieren zu können, interpretiert man die feldinduzierte Veränderung der Profile im Hochtemperatur-Grenzfall. In diesem Grenzfall steht dem isolierten Gasphasen-Aggregat so viel thermische Energie zu Verfügung, dass sehr viele Freiheitsgrade (Vibrationen und/oder andere Isomere) energetisch zugänglich sind. Diese Freiheitsgrade wiederum können als internes Wärmebad der Cluster angesehen werden. Daher ist dieses Problem mit der isothermen Behandlung eines elektrischen Dipols

im elektrischen Feld vergleichbar.^[105] Für den Grenzfall hoher Temperaturen oder kleiner Feldstärken zeigt sich, dass sich die zu beobachtende, effektive Polarisierbarkeit

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + \frac{\langle \mu_0^2 \rangle}{3k_B T_{\text{int}}} \quad (3.20)$$

durch die Anwesenheit eines permanenten Dipolmomentes vergrößert, wobei hier, anderes als bei den starren Rotoren, die interne Temperatur des Clusters (T_{int}) zu berücksichtigen ist. Weiterhin ist $\langle \mu_0^2 \rangle$ hier als das über alle Individuen eines Ensembles gemittelte Dipolmomentquadrat zu verstehen. In der Regel wird davon ausgegangen, dass T_{int} der experimentellen Düsenteperatur entspricht. Der Zusammenhang 3.20 wird als Langevin-Debye ähnliches Verhalten bezeichnet. Allerdings wurde das thermodynamische Problem nur für ein kanonisches Ensemble gelöst, wohingegen die Cluster adiabatisch in das elektrische Feld eintreten. Weiterhin müssen die internen Freiheitsgrade, auch wenn die Temperatur sehr hoch ist, nicht unbedingt als ausreichend großes Wärmebad fungieren. Daher kann es zu einer unvollständigen Relaxation des permanenten Dipolmomentes kommen. Unabhängig von der Anzahl der angeregten Freiheitsgrade und dem gewählten Ensemble zeigt aber eine Dimensionsanalyse, dass für kleine Felder oder hohe Temperaturen der feldinduzierte Einfluss auf die Cluster trotzdem mit $\mu_0 E_z / T_{\text{int}}$ skalieren muss.^[51] Da für isolierte Cluster in der Gasphase noch keine vollständige, analytische Lösung dieses Problems gefunden wurde, stellt das Langevin-Debye Verhalten (Gleichung 3.20) einen einfachen Weg dar, um Hochtemperatur-Ablenkexperimente zumindest qualitativ zu deuten, auch wenn keine quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erwartet werden kann. Im nächsten Schritt stellt sich nun die Frage: Welches Ablenkverhalten ist für den diskutierten Hochtemperatur-Grenzfall zu erwarten? Die durch Vibrationen und Isomerisierungen verursachten Fluktuationen des Dipolmoments, die schnell auf der Zeitskala des Experimentes (Experiment: $\sim 10^{-4}$ s; Vibrationen: $\sim 10^{-12}$ s) verlaufen, werden dazu führen, dass keine durch das Dipolmoment verursachte Strahlverbreiterung mehr zu beobachten ist. Das elektrische Feld wiederum begünstigt intermediär auftretende Konformationen bei denen $\vec{\mu}_0$ entlang E_z ausgerichtet ist. Da für diesen Fall die Energie des Systems gegenüber dem feldfreien Fall verringert wird, kommt diesen Konformationen gemäß der Boltzmann-Verteilung ein größeres statistisches Gewicht zu. Es wird folglich ausschließlich eine Strahlverschiebung erwartet, die allerdings durch einen zusätzlichen Dipolmoment-Beitrag (Gleichung 3.20) vergrößert ist. Qualitativ wird das in dem Hochtemperatur-Grenzfall vorhergesagte Ablenkverhalten auch im Experiment beobachtet.^[48,106–109] Allerdings stellt sich die Frage: Wie sind diese Ergebnisse quantitativ

zu interpretieren? Zum einen können bei diesen Temperaturen mehrere Isomere im Strahl vorhanden und Vibrationen angeregt sein, zum anderen zeigt die obige Diskussion, dass der Faktor $1/3$ in Gleichung 3.20 keine Gültigkeit besitzen muß. Numerische Suchroutinen (z.B. Monte-Carlo) erlauben alle populierten Isomere im Konformationsraum eines Clusters für eine vorgegebene Temperatur zu erfassen. Das über die Konfomere und Isomere gemittelte Dipolmoment ermöglicht die beobachtete vergrößerte Strahlverschiebung quantitativ zu verstehen und offenbart gleichzeitig die temperaturabhängigen Abweichungen von dem einfachen Langevin-Debye Verhalten.^[110–112] Diese aufwendige Analyse der Hochtemperatur-Strahlprofile erlaubt zwar die experimentellen Ergebnisse zu verstehen, kann allerdings nur dann sinnvoll eingesetzt werden, wenn empirische Bindungsmodelle existieren. Eine voll quantenmechanische Behandlung des Problems ist aufgrund des enormen Rechenaufwands zurzeit noch nicht denkbar. Neuere Untersuchungen versuchen dieses Problem mit Hilfe geschickter Kombination von quantenchemischen Rechnungen und empirischen Potentialen zu lösen, sind zurzeit aber nur für kleine Aggregate anwendbar.^[113] Generell bleiben allerdings mehrere Probleme bestehen. Zur Interpretation der Hochtemperaturrexperimente müssen neben den statischen dielektrischen Eigenschaften noch Vibrationen und Isomerisierungen berücksichtigt werden. Eine Strukturdiskriminierung wird somit unmöglich. Zusätzlich fehlt das qualitative Verständnis, wie einsetzende Vibrationen und Isomerisierungen im Bereich zwischen den Hoch- und Tieftemperaturnäherungen die Strahlprofile verändern, bis nur noch eine einseitige Strahlverschiebung beobachtet wird. Die temperaturabhängige Messung von Strahlprofilen erlaubt zwar in speziellen Fällen kinetische Informationen aus den Strahlprofilen zu extrahieren^[108] oder die Rigidität von Clustern zu überprüfen.^[48] Die aufwendigen numerischen Auswertungen und das qualitativ unverstandene Ablenkverhalten für den Zwischentemperaturbereich wirken sich aber nachteilig auf die Verwendung der Methode für diese experimentellen Bedingungen aus. Strukturdiskriminierung ist daher sinnvollerweise nur möglich, wenn die Cluster als starre Rotoren vorliegen und entsprechend behandelt werden können.

4 Resultate und Diskussion

Der Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit besteht aus folgenden Veröffentlichungen:

- S. Heiles, S. Schäfer, R. Schäfer, *On the rotational temperature and structure dependence of electric field deflection experiments: A case study of germanium clusters*, J. Chem. Phys. **135**, 034303 (2011).
- S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, R. L. Johnston, *Dopant-induced 2D–3D transition in small Au-containing clusters: DFT-global optimisation of 8-atom Au–Ag nanoalloys*, Nanoscale **4**, 1109-1115 (2012).
- D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Note: Gas phase structures of bare Si_8 and Si_{11} clusters from molecular beam electric deflection experiments*, J. Chem. Phys. **136**, 186101 (2012).
- S. Heiles, K. Hofmann, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Nine-atom tin-bismuth clusters: Mimicking excess-electrons by element substitution*, ChemPlusChem **12**, 532-535 (2012).
- S. Heiles, S. Schäfer, R. Schäfer, *Mass spectrometry and beam deflection studies of tin–lead nanoalloy clusters*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 247–253 (2010).

On the rotational temperature and structure dependence of electric field deflection experiments: A case study of germanium clusters

S. Heiles,^{1, a)} S. Schäfer,^{1, b)} and R. Schäfer¹

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany

(Dated: 5 July 2012)

Molecular beam electric field deflection experiments offer a probe to the structural and dielectric properties of isolated particles in the gas phase. However, their quantitative interpretation is still a formidable task. Despite the benefits of this method, the analysis of the deflection behavior is often complicated by various experimental and theoretical problems, including the amount of energy stored in internal and rotational modes of the deflected particle and the amount of structural asymmetry. In this contribution we address these issues by discussing the experimentally observed field-induced deflection of Ge₉, Ge₁₀ and Ge₁₅ clusters in comparison to quantum mechanical and classical deflection models. Additionally, we derive simple formulas to describe how the molecular beam deflection depends on the rotational temperature and the symmetry of the particle. Based on these results we discuss to what extent molecular beam electric field deflection experiments can be used as a tool for structure determination of isolated clusters in the gas phase.

Keywords: atomic clusters, germanium, molecular beams, molecular configurations, rotational states

I. INTRODUCTION

Since the first studies by Scheffers and Stark in the 1930s¹ molecular beam electric field deflection (MBD) experiments received much attention due to their ability to study the dielectric properties of isolated particles in the gas phase. Contrary to conventional Stark-modulated spectroscopy techniques^{2,3} MBD can be easily applied to a broad range of complex systems, such as molecular complexes, inorganic clusters and bio-molecules.⁴⁻¹⁵

In previous works (e.g. ref. 11 and 13) electric dipole moments and polarizabilities were extracted from the experimental field-induced broadening and deflection of the molecular beam using a perturbational analysis. This approach assumes that the particles are rigid, spherical rotors and that their interaction energy with the field is small compared to their rotational energy. In this light, two questions immediately arise: First of all, to what extent can the perturbational analysis also be applied, in a reliable way, to non-spherical particles or particles with a low rotational temperature? Secondly, what are the qualitative and quantitative characteristics for deviations from the simple perturbational approach?

In the present paper we therefore present a detailed analysis of the shape and rotational temperature dependence of electric beam deflection experiments for the test case of small Ge clusters in order to rationalize the deviations from the simple analysis scheme. A short overview of the experiment, critical parameters as well as the connection between experimental data and theoretical models is followed by a description of the different theoretical models used in the analysis (Sec. II). In Sec. III a quantum chemical study of Ge₉, Ge₁₀ and Ge₁₅ is

presented in order to obtain the polarizability (α), dipole moment ($\vec{\mu}$) and structure (or equivalently the moment of inertia I_x, I_y, I_z). The detailed analysis of the experimental beam profiles starts in Sec. IV A with the symmetrical rotor Ge₁₀ which only shows a small deviation from a spherical shape. In the next step, the symmetry of the cluster is further lowered and the orientation of the dipole moment is varied when the asymmetric rotor Ge₉ is investigated in Sec. IV B. For Ge₁₅, a critical discussion of the limitations of the beam deflection follows in Sec. IV C. Finally, we summarize our results in Sec. V.

II. METHODS: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL DESCRIPTION OF THE ELECTRIC BEAM DEFLECTION

A. Experimental considerations

The experimental setup is already reported in the literature¹⁶ and we only give a brief description here. Metal or semiconductor clusters, in this case Ge_N, are produced by a laser vaporization source.¹⁷ The particles are thermalized by an inert gas pulse and are afterwards expanded into a high vacuum apparatus through a cryogenic nozzle, so that a molecular beam is formed. In the present experiments the temperature of the nozzle was held at 45 and 150 K, respectively. After passing two collimators the molecular beam enters an electric two-wire field unit with $\vec{E} = E_Z \vec{e}_Z$,¹⁸ where the clusters in the state n (for the quantum mechanical problem n is a set of quantum numbers and in the classical case a set of initial values for the generalized moments and positions) get deflected due to a force

$$F_{Z,n} = - \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E_Z} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} \quad (1)$$

which is proportional to the Stark effect $\partial \epsilon_n / \partial E_Z$ or, equivalently, to the Z component of the dipole moment $\mu_{Z,n}$ of this

^{a)}Electronic mail: heiles@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

^{b)}Present address: Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Mail Code 127-72, 1200 E California Blvd, Pasadena, CA 91125, U.S.A.

state. About 1 m downstream of the electric field the particles are ionized with an F₂-excimer laser and mass-selectively detected by a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). As a consequence of the force each cluster in the state n is deflected by

$$d_n = -\sigma \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E_Z} = \sigma \mu_{Z,n}, \quad (2)$$

in which σ is an experimental parameter depending on an apparatus constant, the cluster mass and velocity.¹⁹ The deflection of the individual cluster sizes can be probed by scanning a narrow slit across the molecular beam and recording the change of the corresponding signal intensity in the mass spectrum. The molecular beam profile, which is thereby obtained, corresponds to a particle number density in the molecular beam and is dependent on the detector coordinate. In the experiment a change of the molecular beam profile due to an applied electric field is observed. This observation can be rationalized when an ensemble of clusters adiabatically^{4,20} entering the electric field is taken into consideration. In this ensemble the distribution of populated states and the corresponding deflection is described by ρ_n . By convoluting ρ_n with the beam profile without field, shifted by the corresponding deflection d_n and summed/integrated over all possible states, the molecular beam profile with applied electric field is obtained.

An example of the molecular beam profile with and without electric deflection field for Ge₁₀ is given in the upper part of Fig. 1. Also shown in Fig. 1 are the experimental parameters which influence the resulting beam profile. The source pressure p and other source conditions (e.g. vaporization laser fluence and the size of the cluster aggregation chamber) influence the velocity and observed mass distribution of the clusters. By varying the electric field \vec{E} , the ratio $\vec{\mu}\vec{E}/\epsilon_{\text{rot}}$, where ϵ_{rot} is the rotational energy, can be changed. The most critical parameter in this experiment is the nozzle temperature T_{nozzle} . It is believed that the clusters and the carrier gas thermalize within the cryogenic nozzle before they are supersonically expanded. Therefore, the first effect of the lower nozzle temperature is a reduced cluster velocity. Additionally, the energy of the internal degrees of freedom, i.e. vibration and rotation, are changed. A reduction of the vibrational temperature T_{vib} mainly influences the rigidity of the clusters. However, the treatment of a cluster structure, as a rigid or non-rigid rotor, strongly influences the interpretation of the beam profiles as discussed in Sec. IV in more detail. The rotational temperature T_{rot} is lowered during the supersonic expansion, which also influences the ratio $\vec{\mu}\vec{E}/\epsilon_{\text{rot}}$ and therefore the molecular beam profile. In addition, a quantitative interpretation, according to Eq. 2, is only possible if the particle velocities are measured. This is done by chopping the molecular beam with a fast acting shutter system.²¹ Furthermore, the electric deflection unit was calibrated with the well known polarizability of the Ba atom.¹⁶

Once the beam profiles without and with electric field are known, ρ_n can in principle be determined by a numerical deconvolution. If σ is fully determined ρ_n can be converted into the distribution of the electric dipole moments' Z component

for the state n , called $\rho(\mu_{Z,n})$. This connection is schematically shown in Fig. 1. Since we measure the molecular beam intensity in a sequential way for different slit positions p , only a small number of data points (typically 20) are recorded so that the numerical deconvolution is not unique. Completely analog are magnetic deflection experiments for which it was shown²² that it is possible to directly extract ρ_n or $\rho(\mu_{Z,n})$ from molecular beam deflection experiments if a position sensitive TOF-MS is used.

However, a comparison between experiment and theory is possible even if $\rho(\mu_{Z,n})$ is not accessible experimentally. For this purpose the theoretically predicted distribution function $\rho(\mu_{Z,n})$ is convoluted with the beam profile without field and compared to the profile which is obtained when the electric field is switched on. This connection is shown schematically in Fig. 1.

B. Interpretation methods for molecular beam deflection experiments

In electric deflection experiments all information is extracted from molecular beam profiles, or equivalently from $\rho(\mu_{Z,n}) (\propto \rho_n)$, as outlined in Sec. II A. In general, the distribution $\rho(\mu_{Z,n})$ is a function of various experimental and cluster-specific variables. However, the qualitative and quantitative influence of these parameters on the distribution function are not known in detail and thus complicate the quantitative interpretation of beam deflection experiments. The parameters on which $\rho(\mu_{Z,n})$ depends are T_{rot} , T_{vib} , E_Z , $\vec{\mu}$ and the principle moments of inertia (I_x , I_y , I_z) of the cluster (x , y , z [X , Y , Z] indicate quantities in the molecular [laboratory] coordinate systems). For the clusters discussed in the present work the lowest experimentally realized nozzle temperature of 45 K allows to treat the clusters as rigid rotors. At first sight it might appear reasonable to believe that no vibrational modes are excited since bulk germanium shows a moderately high Debye temperature of 374 K.²³ On the other hand it is well known that a decrease in the cluster size also leads to a decrease of the melting temperature and consequently to a softening of the phonon modes.²⁴ The lowest vibrational modes (in the harmonic approximation from the calculations in Sec. III) for the most stable isomers of Ge₉, Ge₁₀ and Ge₁₅ are found to be 27 K, 50 K and 44 K, respectively, which highlights the possibility of a vibrational excitation. Nevertheless, it is a reasonable first approximation to assume a rigid cluster skeleton, since most of the clusters have one or less than one excited vibrational mode at the lowest nozzle temperature of 45 K. Therefore, in the following discussions $\rho(\mu_{Z,n})$ will not depend on T_{vib} unless otherwise stated.

To study the dependence of $\rho(\mu_{Z,n})$ on the rest of the before mentioned parameters various methods can be used. For example, the experimental beam profile can be well described by shifting and broadening the profile without electric field (Fig. 1) as long as $|\vec{\mu}|E_Z \ll k_b T_{\text{rot}}$. This shows that the most important characteristics are the mean value and the variance of the distribution function which can be easily obtained by using first or second order perturbation theory (FOPT or

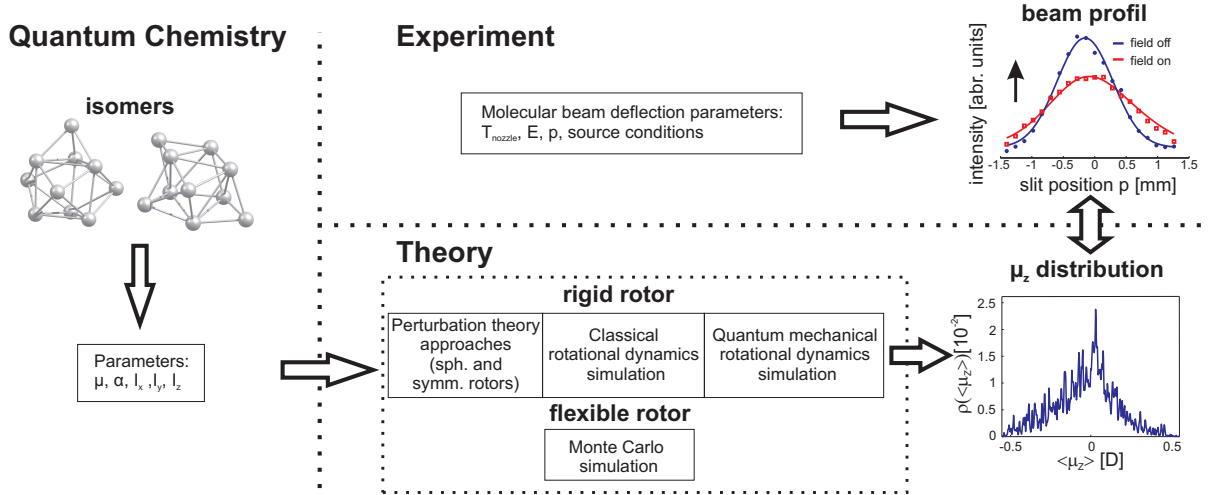


FIG. 1. Schematic representation of the connection between molecular beam profiles, the theoretical description of the rotational motion and quantum chemical predictions of the rotor isomers. As an example the corresponding theoretical and experimental results for Ge_{10} are shown.

SOPT).^{14,25} In a more general treatment $\rho(\mu_{Z,n})$ can be calculated "exactly" by using a classical rotational dynamic simulation²⁶ or the corresponding quantum mechanical treatment⁴. In the classical simulation an ensemble of rigid rotors enter the electric field adiabatically (see Appendix C). For this scenario the set of coupled differential equations is solved with a time-varying electric field. This ensures that the increase in strength of the electric field is slow compared to the rotational motion of the particle. To perform a simulation of the deflected molecular beam profile a distribution of initial states are sampled. Therefore, a subset of this distribution is generated with a Metropolis-Monte-Carlo algorithm. Since the cluster ensemble should not have a polarization before entering the electric field, which is possible if the starting states are randomly generated, a mirror state was included (starting orientation is inverted) with the same energy for each starting state. For all of these states, the equations of motion were solved numerically and the time average of the dipole moment $\langle \mu_Z \rangle_{t,n}$ was calculated in the electric field with the magnitude E_Z . In a next step the calculation is repeated for different rotational temperatures, i.e. for different distributions of initial states. ρ_n is obtained by using the statistical weight from the Metropolis-Monte-Carlo algorithm. Also d_n is calculated from $\langle \mu_Z \rangle_{t,n}$ using Eq. 2.

For the quantum mechanical treatment, two different procedures are used. For asymmetric rotors J and K ²⁷ states can mix in the electric field and only M remains as a good quantum number²⁸. The calculations include the diagonalization of the Hamilton matrix⁴ for different values of M and each of the calculations is performed for three field strengths.

For a symmetric rotor the dipole moment is aligned along the symmetry axis x . As a result of this symmetry constraint only J and $J \pm 1$ states mix in the electric field. The calculations are performed for different K values with fixed M , taking a sufficiently large number of J states into account. Subsequently the tridiagonal Hamilton matrix is diagonalized for different field strengths.

The Stark effect is approximated by the numerical slope $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E_Z} \approx \frac{\Delta \epsilon_n}{\Delta E_Z}$. If $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E_Z}$ is known, Eq. 2 is used to calculate d_n and the statistical weight of the state n is obtained by using a Boltzmann-type distribution function and assuming an adiabatic entrance of the particles in the electric field. By using various T_{rot} for the distribution function the rotational temperature dependence is easily accessible. In the next step the beam profile with field is obtained by convolving ρ_n and the field-free beam profile by taking the calculated deflections into account.

However $|\vec{\mu}|$ and I_x, I_y, I_z are required to perform the classical and quantum mechanical analysis (schematically shown in Fig. 1). To obtain the mentioned electrical and structural parameters the chosen model systems are investigated quantum chemically in the next paragraph.

III. QUANTUM CHEMICAL STUDY OF Ge_9 , Ge_{10} , Ge_{15}

The starting structures of the isomers for Ge_9 , Ge_{10} and Ge_{15} studied in this work are taken from the literature for small and mid-sized Si_N ²⁹ and Ge_N ³⁰⁻³² clusters. The quantum chemical calculations were performed with the Gaussian03 software package.³³ For all reported isomers a full geometry optimization was performed employing an all-electron 6-311G(d)³⁴ basis set³⁵ in combination with the Becke, Lee, Yang and Parr (B3LYP)³⁶ functional, for which the smallest deviation from the relativistically corrected coupled cluster polarizability value³⁷ was observed. It is therefore believed that the dielectric properties can be reliably modeled with this functional.³⁸ For all calculations the SCF convergence criterion was set to $10^{-10} E_h$ and the geometry optimization was performed without any symmetry constraints until the maximum force experienced by the atoms reached $2 \cdot 10^{-6} E_h/a_0$. The lowest lying isomers of Ge_9 , **A** and **B**, are both doubly face-capped pentagonal pyramids. For the C_s symmetric structure³⁹ the capping atoms are located on opposite sides

TABLE I. Computational results for Ge_N clusters using 6-311G(d)/B3LYP level of theory. $\Delta\epsilon$ and $\Delta\epsilon'$ (including the zero-point energies) are given in eV and α/N in \AA^3 . The dipole moment μ/N and the moment of inertia I are given in the principle axis system and in units of 10^{-2} D and 10^{-44} $\text{kg}\cdot\text{m}^2$, respectively.

cluster	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon'$	μ/N	α/N	(μ_x, μ_y, μ_z)	(I_x, I_y, I_z)
$\text{Ge}_9(\mathbf{A})$	0	0	3.22	5.08	(0.28, 0.05, 0)	(3.32, 4.31, 4.41)
$\text{Ge}_9(\mathbf{B})$	0.11	0.10	2.44	5.12	(0, 0, 0.22)	(3.15, 4.04, 4.91)
$\text{Ge}_{10}(\mathbf{A})$	0	0	5.60	5.00	(-0.56, 0, 0)	(4.45, 4.65, 4.65)
$\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$	0.76	0.75	1.20	5.13	(0, -0.12, 0)	(4.04, 4.91, 5.79)
$\text{Ge}_{15}(\mathbf{A})$	0.04	0.03	1.60	5.19	(-0.24, 0, -0.02)	(7.75, 11.81, 11.90)
$\text{Ge}_{15}(\mathbf{B})$	0	0	19.07	5.27	(-2.86, 0, 0)	(8.12, 12.19, 12.19)
$\text{Ge}_{15}(\mathbf{C})$	0.04	0.03	1.67	5.20	(-0.22, 0.12, 0)	(7.74, 11.82, 11.91)

of the five membered ring plane ($\text{Ge}_9(\mathbf{A})$, Fig. 2), which is the lowest lying isomer on our level of theory. In contrast to $\text{Ge}_9(\mathbf{A})$, the C_{2v} symmetric isomer $\text{Ge}_9(\mathbf{B})$ is obtained by adding the atoms on neighboring faces on the same side of the five membered ring plane.³⁹

For Ge_{10} C_{3v} and C_2 symmetric structures are found as lowest lying isomers which are true local minima. All other investigated isomers²⁹ for Ge_{10} converged to isomer (\mathbf{A})/(\mathbf{B}) or were identified as a saddle point on our level of theory. The ground state structure is the well known C_{3v} symmetric tetra-capped trigonal prism ($\text{Ge}_{10}(\mathbf{A})$, Fig. 2) in agreement with previously reported global minima structures derived from theory and experiment.^{14,30,31,40} The C_2 symmetric structure $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$ described in ref. 30 is higher in energy. This structure can be understood as a slightly distorted tri-capped trigonal prism with one additional triangular face capped by one atom.

The two putative lowest energy isomers of Ge_{15} are a C_S $\text{Ge}_{15}(\mathbf{A})$ and a C_{3v} $\text{Ge}_{15}(\mathbf{B})$ symmetric structure (Fig. 2). Both structures consist of a tri-capped trigonal prism with six additional atoms capping one of the remaining trigonal surfaces. It can be seen that $\Delta\epsilon$ between the two isomers is small (Tab. I) and therefore, it can not be decided which of the isomers is the global minimum structure. We also found an additional energetically low-lying structure $\text{Ge}_{15}(\mathbf{C})$ which represents a saddle point on the potential energy surface according to the normal mode analysis. It can be derived from isomer $\text{Ge}_{15}(\mathbf{A})$ by rotating the six capping atoms through 32° and is a transition state between two permutational isomers of $\text{Ge}_{15}(\mathbf{A})$.

The computational parameters used in Sec. IV are given in Tab. I.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Throughout this paper the experimental data points without (with) electric field are symbolized by blue filled dots (red open squares) and the nozzle temperature is held at 45 K unless otherwise stated. The depicted distribution functions $\rho(\mu_n)$ were obtained by convolution with Gaussian functions for which a relative variance of $1.5 \cdot 10^{-5}$ and an area corresponding to the statistical weight of the state were used.⁴¹

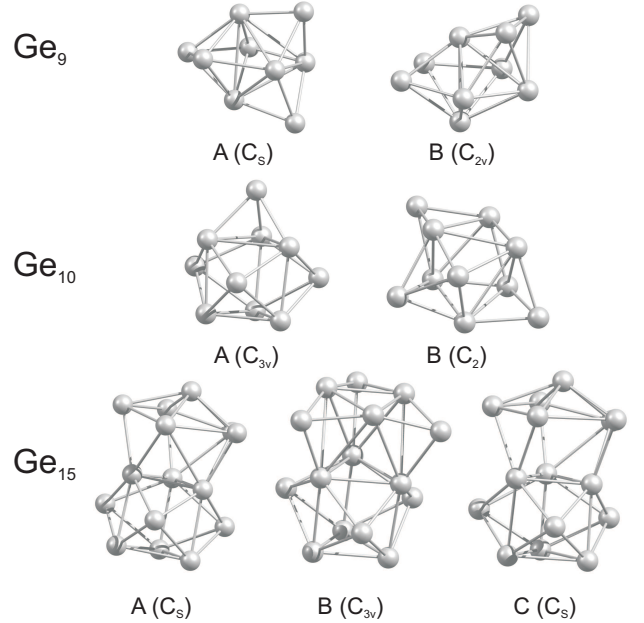


FIG. 2. Structural isomers of Ge_9 , Ge_{10} and Ge_{15} .

A. Case study of a symmetric top: Ge_{10}

We start our discussion with the MBD behavior of the germanium decamer, which is a symmetric top, as described above. We use this cluster as an example in order to demonstrate that for a moderate deviation from spherical symmetry FOPT can be reliably used to extract the dipole moment. Additionally, the comparison with the spherical FOPT analysis serves as a guideline for electric dipole values which are typically extracted from MBD deflections. Furthermore, we show how the spherical FOPT analysis can be extended to include deviations from spherical symmetry and low rotational temperatures.

In Fig. 3 the experimental beam deflection profiles for Ge_{10} are depicted for three different electric field strengths. As detailed in ref. 14 and summarized in the appendix, the dipole moment μ of Ge_{10} can be extracted from the field-induced change in the variance of the molecular beam profile without and with an applied field, which we denote as b^2 . For a spherical rotor in the FOPT limit b^2 is given by $\sigma^2\mu^2/9$.

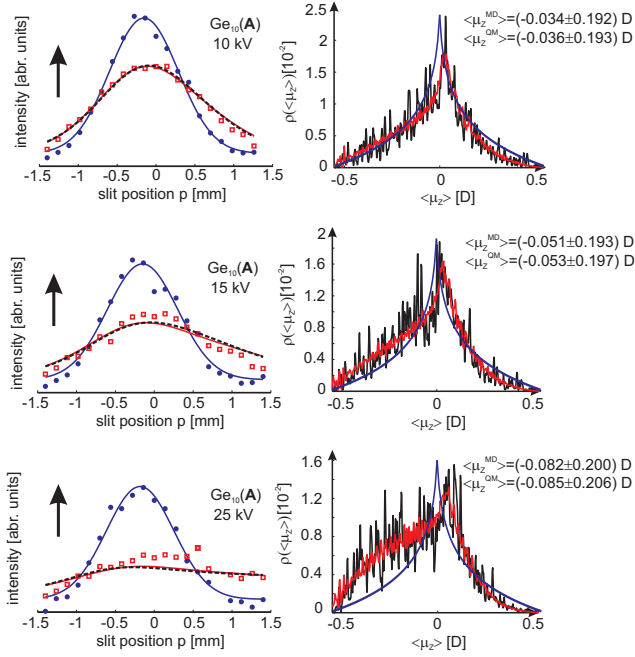


FIG. 3. Classical trajectory (CT) and quantum mechanical (QM) calculations for $\text{Ge}_{10}(\text{A})$. A rotational temperature of 3 K was chosen for all calculations. The simulated beam deflections profiles (left; dashed black for CT, red for QM) and dipole distribution function (right: included are the mean value and the variance of the dipole moment; black for CT, red for QM, blue from ref. 42) are shown for an electric field strength of $6.66 \cdot 10^6$ V/m (10 kV), $1 \cdot 10^7$ V/m (15 kV) and $1.66 \cdot 10^7$ V/m (25 kV).

Considering the experimental field-induced broadening b we obtain an estimate for the dipole moment per atom of $\mu/N = (0.058 \pm 0.012)$ D,¹³ in good agreement with the quantum chemically predicted dipole moments (Tab. I).

Keeping in mind that the ratio between the field interaction energy and the rotational energy, $\omega = \mu E / (k_b T_{\text{rot}})$, is on the order of 0.3 for a deflection voltage of 10 kV ($E = 6.66 \times 10^6$ V/m, $T_{\text{rot}} \approx 3$ K⁴³) and that Ge_{10} is almost spherical (Tab. I), it is not surprising that a spherical FOPT analysis is in good agreement with the theoretically predicted dipole moment.

However, in the following we want to quantitatively assess the contribution of non-spherical symmetry and finite rotational temperature for the dipole analysis. To incorporate the cluster shape in the present model a FOPT expression can be derived for a symmetric top, as shown in Appendix A. The deviation of a symmetric top from spherical symmetry is described by a parameter κ ($\kappa = I_y/I_x - 1$ for a prolate top, $\kappa = I_x/I_z - 1$ for an oblate top). The main result of the extended FOPT model is that the beam broadening

$$b^2 = \sigma^2 \frac{\mu^2}{3} \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{ArcSinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right) \quad (3)$$

is a function of κ . The κ -dependent term in parenthesis can vary from 0 to $\frac{4-\pi}{2}$ for the limiting values of a maximally

prolate to a maximally oblate top, respectively. But for typical values of κ (see Appendix Fig. 13) the deduced dipole moment is lowered by (5 – 30)% for prolate tops. From this expression it becomes clear that even for a non-spherical cluster the calculated dipole moment deduced from a spherical FOPT analysis can agree reasonably well with predicted values, as long as the cluster is not extremely prolate or oblate. Nevertheless, an initial guess of κ is required to estimate the importance of a correction of μ by Eq. 3. For Ge_{10} the derived expression changes the dipole moment only by 2 % to 0.55 D, i.e. the correction can be neglected safely.

Using FOPT for a spherical top, it is also possible to extract the polarizability of the Ge_{10} cluster from the overall field-induced beam deflection shown in Fig. 3. With the deflection d we obtain a polarizability per atom of $\alpha_{\text{eff}}/N = (12.8 \pm 2.5) \text{ \AA}^3$, significantly larger than the theoretically predicted values (Tab. I). This is a well known phenomenon in beam deflection experiments and is caused by the partial alignment of the permanent dipole moment in the electric field. Becker *et al.*²⁰ and later Bulthuis *et al.*²⁵ incorporated this effect using second order perturbation analysis of the Stark effect for a symmetric top. It is found that the effective (α_{eff}) minus the electronic (α) polarizability can be defined as

$$(\alpha_{\text{eff}} - \alpha)E_Z = z(\kappa) \frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} = z(\kappa) \mu \omega = \langle \mu_Z \rangle \quad (4)$$

with ω as given above. This result can also be obtained and generalized via a SOPT analysis in the classical limit, as shown in Appendix A. In Eq. 4 z is a function of κ , e.g. the cluster shape and its definition can also be found in Appendix A. Interestingly the second term in Eq. 4 depends on μ and on T_{rot} . Therefore, the permanent electric dipole moment significantly contributes to the observed polarizability, if the rotational temperature is low enough. With Eq. 4 and the parameters from Tab. (I) the dipole contribution to the polarizability of Ge_{10} is between $(4.9 - 16.5) \text{ \AA}^3$ for a rotational temperature between 10 and 3 K, which are reasonable values for our cluster source conditions.⁴³ Therefore, it is obvious that the anomalously large beam deflection can be explained by a dipole contribution to the polarizability. These considerations show that the perturbation theory analysis of the molecular beam profiles yield reliable information for the dipole moment and polarizability as long as the above discussed assumptions are fulfilled. However, it has to be noted that the polarizability can not be quantitatively extracted from the beam deflection according to Eq. 4, since the rotational temperature of the clusters can not be well controlled in the experiment.

Up to this point, we only considered the field-induced change of the position and the width of the molecular beam. In principle more information can be obtained if the experimentally observed field-induced change in the shape of the molecular beam profile is compared to a theoretical prediction. For this purpose we use quantum mechanical and classical rigid rotor simulations as described in Appendix B and C. The results of these simulations for $\text{Ge}_{10}(\text{A})$ are shown in Fig. 3.

A reasonable agreement between both the classical and quantum mechanical simulation results for $\text{Ge}_{10}(\text{A})$ as well as the

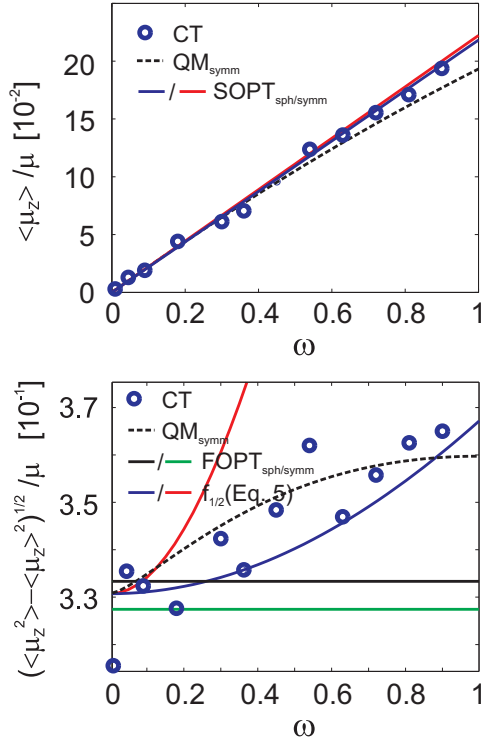


FIG. 4. Dependence of the mean projection of the dipole moment (upper graph) and dependence of the mean projection of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ on ω (lower graph) for $\text{Ge}_{10}(\mathbf{A})$.

observed experimental data points can be obtained for the shown electric field strength. In the case of the 10 kV measurement, the agreement with the simulation results is best but a slight overestimation of the beam broadening can be noticed for higher field strength. This small discrepancy can be caused by two points. Firstly, the magnitude of the dipole moment can be overestimated by the theoretical method used. Secondly, given the quantum chemical parameters are correct, the only free variable is T_{rot} . We have chosen the rotational temperature to be 3 K (with an estimated temperature uncertainty of ± 1 K; see Fig. 4). This is not only a realistic choice for our cluster source conditions but gives also the best description for all three field strengths.⁴⁴

In the right part of Fig. 3 the distribution functions for the effective dipole moment are shown. At low deflection voltages (10 kV) the distribution function is in good agreement with the analytic expression for $\rho(\mu_{Z,n}) = 1/2 \ln(\mu/\mu_{Z,n})$ that was derived by Bertsch *et al.* for the equivalent problem of a body-fixed magnetic dipole moment in the zero-field limit.⁴² However, at higher field strengths the simulation results deviate from the zero-field limit indicating a partial alignment of the dipole moment in the electric field. Comparing the first and second central moment of the distributions as given in Fig. 3 and the overall distribution shape, quantum mechanical and classical simulations give, within statistical noise, the same results as expected at this particle size and temperature range. At this point it is also important to notice that, if it is possible to extract directly the deflection distribution from the experi-

ment, it is possible to distinguish between dipole and polarizability contribution to the molecular beam displacement. Although both might lead to similar overall beam deflections d , the first is apparent in an asymmetry in the wings of the dipole moment distribution, but the latter leads to an overall shift of the distribution.

Furthermore, it is interesting to analyze the change of the mean position and the variance of the distribution function with ω (and thus T_{rot}), because these two quantities translate into the extracted polarizability and dipole moment in the perturbation theory approach. In Fig. 4 the simulation results for CT and QM simulations are compared to predictions from perturbation theory. For $\langle\mu_Z\rangle$ the perturbation theory methods for a spherical and symmetrical rotor yield predominantly the same results. Furthermore, the SOPT predictions nicely agree with the CT and QM simulations.

To get an idea for the change of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}$ with ω , we consider SOPT. By using a hypothetical J -ensemble which consists only of states with a fixed quantum number J the expression

$$\sqrt{\text{Var}(\mu_Z)} \approx \sqrt{\frac{\mu^2}{9} + f_{1,2}\mu^2\omega^2} \quad (5)$$

can be derived, as outlined in Appendix A. In Eq. 5 $f_{1,2}$ can take the numerical values $f_1 = 52/3645$ or $f_2 = 52/405$ and the predicted change of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}$ with ω is shown in Fig. 4. It should be noted that the predicted factor $f_{1,2}$ depends on how J is related to the rotational temperature which introduces some ambiguity.

For $T_{\text{rot}} \rightarrow \infty$ ($\omega \rightarrow 0$) all methods converge within $\sim 3\%$ to the same value of the normalized standard derivation (Fig. 4). For a decrease in the rotational temperature, i.e. increasing ω , $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ increases for the CT (blue circles) and QM (dashed black) simulation. The CT simulation follows closely the ω -dependence of Eq. 5 with f_1 as prefactor (blue). The QM simulation on the other hand shows a higher curvature and follows the quadratic dependence only for small values of ω . For larger values of ω the QM simulation predicts a saturation of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$. Nevertheless MD and QM simulations differ by at most $\sim 3\%$ at maximum and both methods predict an increase of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ with ω of about 10% in the investigated range of ω .

Although the C_{3v} structure is well established in the literature we intend to show that the C_2 symmetric structure with a higher predicted energy does indeed not fit the experimentally observed molecular beam deflection. $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$ is an asymmetric rotor (Ray's asymmetry parameter²⁸: $\kappa_a \approx -0.17$) with its dipole moment exclusively along the molecular y axis. The simulated beam profiles for $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$ are shown in Fig. 5. The predicted electric dipole moment of 0.12 D is too small to account for the observed beam broadening. Additionally the dipole moment along the y axis is averaged out by the rotational dynamics. This can be seen in Fig. 5 for the dipole moment distribution functions which does not resemble the zero-field distribution function described above. Obviously neither a single state with a dipole moment of ~ 0.12 D is observed nor close to it. This averaging effect will be discussed in Sec. IV B in more detail.

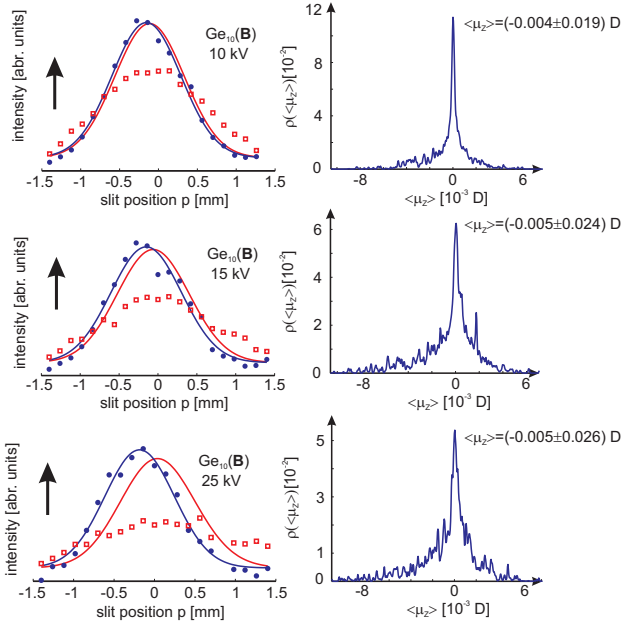


FIG. 5. Classical trajectory calculations for $\text{Ge}_{10}(\text{B})$, $T_{\text{tot}} = 3$ K. The beam profiles (left) and the distribution functions (right: included is the mean value and the variance of the dipole moment) are shown for various field strength.

B. Case study of an asymmetric top: Ge_9

The two isomers found for Ge_9 are asymmetric tops. Isomer **A** can be described as a nearly symmetric rotor ($\kappa_a \approx -0.86$, close to $\kappa_a = -1$ for a prolate top) and a dipole moment mainly along x (for a symmetric top the symmetry axis). Only a small component of the total dipole moment is oriented along y (Tab. I). The other isomer is a strongly asymmetric rotor with $\kappa_a \approx -0.23$ and its dipole moment aligned along z (Tab. I). Therefore, the two different isomers are good examples to study the variation of the beam profiles and the dipole moment distribution functions in response to gradually changing the moments of inertia and the orientation of the dipole moment starting from a symmetric top (Sec. IV A).

We first want to compare the parameters of the PT analysis and the quantum chemical calculations (Tab. I). The experimental values for the polarizability and dipole moment per atom are found to be $\alpha_{\text{eff}}/N = (10.0 \pm 2.5) \text{ \AA}^3$ and $\mu/N = (0.038 \pm 0.007) \text{ D}$.¹³

Since I_y and I_z of $\text{Ge}_9(\text{A})$ only differ by $\sim 2\%$, the cluster can be approximated as a prolate top with $I_y \approx I_z \approx 4.36 \cdot 10^{-44} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Therefore, Eq. 3 and 4 can be used to account for the influence of the cluster shape on the extracted dipole moment. Again, the value for the polarizability per atom is higher as predicted, which can be easily resolved qualitatively by taking the second order contribution of the dipole moment (Eq. 4) into account. On the other hand, the extracted dipole moment and the predicted value of $\mu/N = 0.032 \text{ D}$ for isomer **A** (Tab. I) agree within the experimental error. Interestingly, in the previous analysis¹³ the same ground state isomer

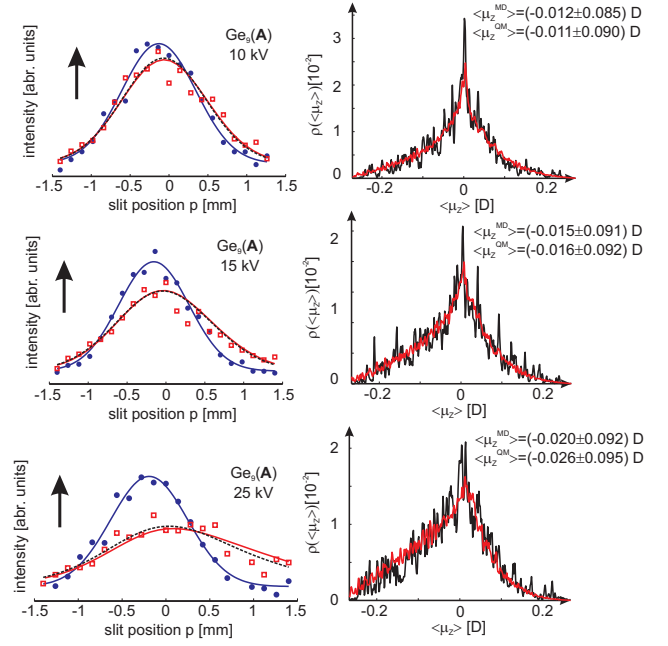


FIG. 6. Classical trajectory (CT) and quantum mechanical (QM) calculations for $\text{Ge}_9(\text{A})$. A rotational temperature of 3 K was chosen for all calculations. The simulated beam deflections profiles (left: dashed black for CT, red for QM) and dipole distribution function (right: included are the mean value and the variance of the dipole moment; black for CT, red for QM) are shown for $6.66 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ (10 kV), $1 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (15 kV) and $1.66 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ (25 kV).

A was found but with a dipole moment of $\mu/N = 0.053 \text{ D}$, in agreement with the overestimation of μ for the presented calculation results when a pseudopotential is employed (see supplemental information). This highlights the fact that care has to be taken when dielectric properties are extracted from DFT calculations.³⁸ Using the mean moment of inertia for I_y , I_z and the value for I_x from Tab. I the extracted dipole moment is lowered by 5.5% to 0.036 D per atom due to the elongated shape of the cluster.

Comparing the experimentally obtained dipole moment with the calculated value for isomer **B** of $\mu/N = 0.024 \text{ D}$ shows an underestimation of the dipole moment. In this case all moment of inertia components differ by more than 10% and hence we are not able to include the shape of the cluster in the PT treatment. However, one can expect that the experimental dipole moment has to be decreased for isomer **B**, too (see Eq. 3).

In a further step to analyze the beam deflection behavior of Ge_9 we simulate the field-induced change of the beam profiles. Again we begin with isomer **A** for which the CT and QM simulation results are shown in Fig. 6. For all employed field strengths the parameters for isomer **A** are capable of yielding simulation results which reproduce the experimental data points. Furthermore, the results for the CT and QM simulations coincide for 10 and 15 kV, whereas for 25 kV the QM simulation predict a slightly larger deflection ($\langle \mu_z \rangle$ and $\text{Var}(\mu_z)$ are given in Fig. 6). The distribution function ob-

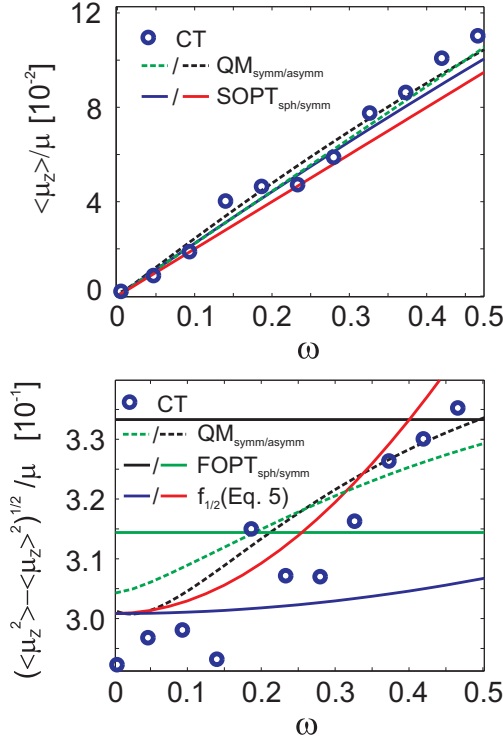


FIG. 7. Dependence of the mean projection of the dipole moment (upper graph) and dependence of the mean projection of $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu$ on ω (lower graph) for $\text{Ge}_9(\text{A})$.

tained for $\text{Ge}_9(\text{A})$ are qualitatively comparable to those calculated for $\text{Ge}_{10}(\text{A})$ (Fig. 3) only lacking the asymmetry of the wing for larger field strength due to the smaller dipole moment of the cluster and therefore smaller value of ω for equal field strength.

The systematic analysis of $\langle\mu_z\rangle/\mu$ and $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu$ of the distribution function with ω can be found in Fig. 7. For the symmetric rotor calculations we approximated the cluster as a prolate top and only used the dipole moment along the x axis. The mean value of the dipole moment shows a similar behavior as depicted for Ge_{10} in Fig. 4. The different analytic and numerical methods yield linear dependence of $\langle\mu_z\rangle/\mu$ with ω and the variation of the different slopes is $\sim 1 - 2\%$. For $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu$ all ω -dependent methods show an increase of the normalized standard deviation very similar to that of the symmetrical top $\text{Ge}_{10}(\text{A})$. The only characteristic difference between the asymmetric top $\text{Ge}_9(\text{A})$ and the symmetric top $\text{Ge}_{10}(\text{A})$ is the limiting value of $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu$ for $\omega \rightarrow 0$. While all methods for $\text{Ge}_{10}(\text{A})$ scatter around $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu \approx 0.33$ the methods explicitly treating an asymmetric rotor converge to ~ 0.30 . This drop by $\sim 10\%$ can be attributed to the correction due the symmetrical instead of spherical shape and to the additional dipole moment component along y . FOPT for a symmetric rotor (green) predicts a drop by $\sim 5\%$ compared to $\text{Var}(\mu_z)^{1/2}/\mu$ of a spherical top (black). The remaining $\sim 5\%$ are due to the averaging of the y component of the dipole moment. This also explains the good agreement of the methods treating the asymmetry of the

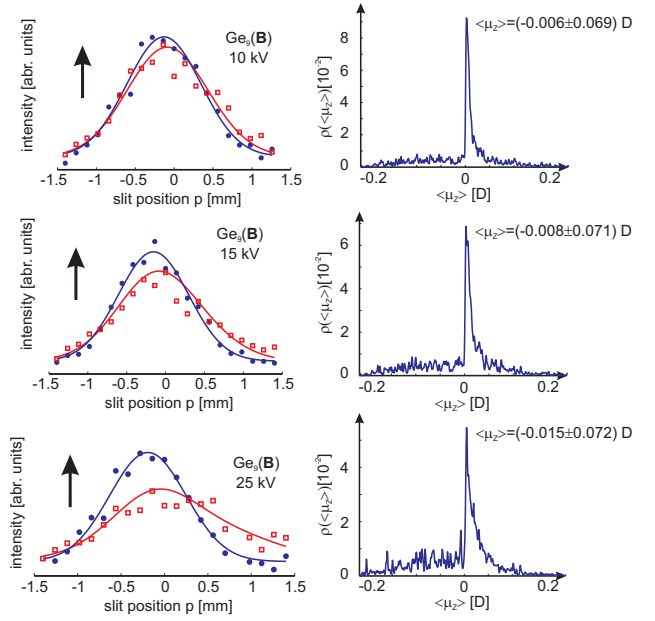


FIG. 8. Classical trajectory (CT) calculations for $\text{Ge}_9(\text{B})$ with $T_{\text{rot}} = 3$ K. The beam profiles (left) and the distribution functions (right: included is the mean value and the variance of the dipole moment) are shown for various field strength.

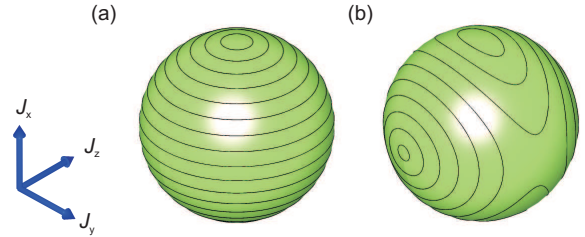


FIG. 9. Schematic picture of the field-free angular momentum (J_x , J_y , J_z) orbits in the molecular coordinate system for a prolate, symmetrical (a) and an asymmetrical top (b).

rotor explicitly (blue circles and dashed black) with the symmetric rotor simulation (dashed green) using a lowered dipole moment.

So far we were able to simulate the experimental data set with the parameters for isomer **A** and compare the different analysis schemes. However, in some cases, it is not sufficient to match the experimental beam deflection profile with the simulation results if the aim is to gain structural information. An adequate agreement between experimental data points and simulated deflection behavior can be found as well, when the second isomer $\text{Ge}_9(\text{B})$ is taken into consideration (Fig. 8). In principle, this problem can be solved by considering the predicted deflection distributions for isomer **A** (Fig. 6) and **B** (Fig. 8). While the beam profiles for the two isomers are nearly identical, the predicted deflection distributions are qualitatively different.

For isomer **A** the dipole moment is mainly along the molecular x -axis (Tab. I) and therefore contributes to the beam broad-

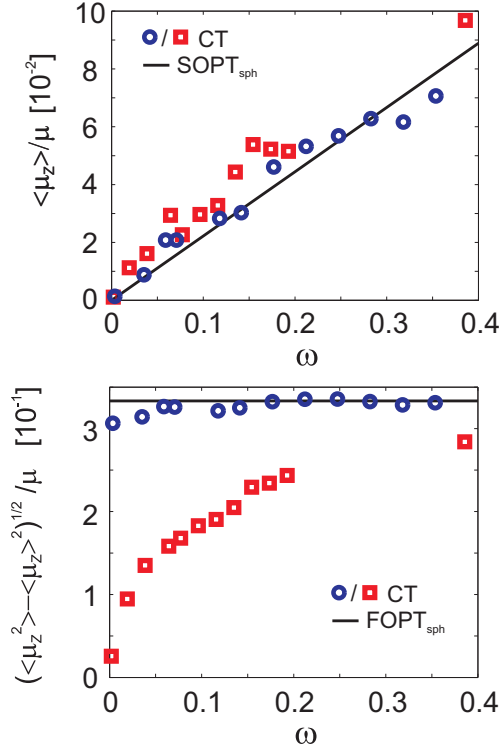


FIG. 10. Dependence of the mean projection of the dipole moment and (upper graph) dependence of the mean projection of $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ on ω (lower graph) for $\text{Ge}_9(\mathbf{B})$ (blue circles) and $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$ (red squares).

ening. In contrast, the dipole moment of isomer **B** is along the molecular z axis (Tab. I). The different behavior of the dipole moment components can be understood by considering the angular momentum orbits for a symmetric and asymmetric rotor without field.⁴⁵ A schematic picture of the orbits of the angular momentum in the molecular coordinate system for a prolate, symmetric and an asymmetric top can be found in Fig. 9. For a prolate, symmetric top the orbits of the angular momentum are circles around the x -axis. In this case the time averaged contribution of J_y or J_z cancels. If the rotor is asymmetric, ellipsoids around x and z are present but none around y . Therefore only J_x and J_z can be observed while J_y cancels completely. The averaging effect of J_x and J_z depends on the number of ellipsoids around the corresponding axis which itself depends on the ratios of the moments of inertia. The similar picture is true for the dipole moment components. For example $\text{Ge}_9(\mathbf{A})$ is nearly a symmetric rotor and therefore the orbits are similar to those of a prolate top. Nevertheless the complete y and a small fraction of the x component cancels, leading to a drop in $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ for $\omega \rightarrow 0$. To demonstrate that this simple picture is also true for other orientations of the dipole moment and for changing ratios of the moment of inertia, Fig. 10 shows the mean projection of the dipole moment and $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ for the strongly asymmetric rotors $\text{Ge}_9(\mathbf{B})$ and $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$, with the dipole moment along z and y , respectively. The ω -dependence of $\langle\mu_Z\rangle$, again

shows a linear behavior and is not critically influenced by the orientation of μ or the different ratios of the moments of inertia. On the other hand, a pronounced effect is observed for $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu$ which can be explained by the simple picture outlined above. The normalized standard deviation of $\text{Ge}_9(\mathbf{B})$ converges to ~ 0.3 for $\omega \rightarrow 0$. Here μ is along z and the rotor is strongly asymmetric. Therefore a small averaging is expected. For $\text{Ge}_{10}(\mathbf{B})$ the normalized standard deviation converges to $\text{Var}(\mu_Z)^{1/2}/\mu \rightarrow 0$ for $\omega \rightarrow 0$ because μ is exclusively along y . When ω is increased the simple picture derived from the field-free orbits breaks down and the cluster experiences an orientation in the field yielding an increasing value of the normalized variance.

The fact that the parameters for $\text{Ge}_9(\mathbf{B})$ (Tab. I) can describe the experimental beam profile is therefore due to the similar magnitude of the dipole moment for isomer **A** and **B**. But since the dipole moment distributions are clearly distinguishable for different dipole moment orientations in the molecular coordinate system, even if the dipole moment is of the same order of magnitude, it should be possible to discriminate between isomer **A** and **B** by extracting $\rho(\langle\mu_Z\rangle)$ from the experiment.

However, in the case of Ge_9 we are not able to clearly discriminate between the two lowest isomers on the basis of our current data. But since the beam profile simulations agree slightly better for isomer **A**, which is also the predicted ground state by the DFT calculations, we speculate that this is the predominant structure in our experiment. A final proof of this suggestion is only possible if beam deflection experiments are performed, from which the dipole moment distribution function can be extracted.

C. Present limitations: Ge_{15}

The final cluster considered here is Ge_{15} , which was chosen as a test system to investigate the applicability of the beam deflection method on larger clusters. All current experimental methods which are designed to extract structural information suffer from the same general problems. First of all, it is problematic to identify the ground state isomer by quantum chemistry, because the expected accuracy of the theoretical method is often less than the energy difference between different isomers. This is also observed for Ge_{15} (Tab. I). Since one cannot rely on the predicted energy differences, structural isomers which best describe the experimental data set, are searched. Very often a clear assignment of a structure is complicated due to the fact that the calculated properties of different structures become very similar,⁴⁶ or the experimental data set can be described by a multi-isomer fit.⁴⁷ The latter case can also be found for the 15-atom Ge cluster and will be discussed following to the PT analysis.

From Ref. 13 the parameters $\alpha_{\text{eff}}/N = (11.1 \pm 6.1) \text{ \AA}^3$ and $\mu/N = (0.034 \pm 0.010) \text{ D}$ can be extracted. While the polarizability value shows the expected increase due to the dipole moment contribution, the electric dipole moment is not in accordance with either isomer **A** or **B**. A closer inspection of the beam profiles in Fig. 11 shows the reason for this dis-

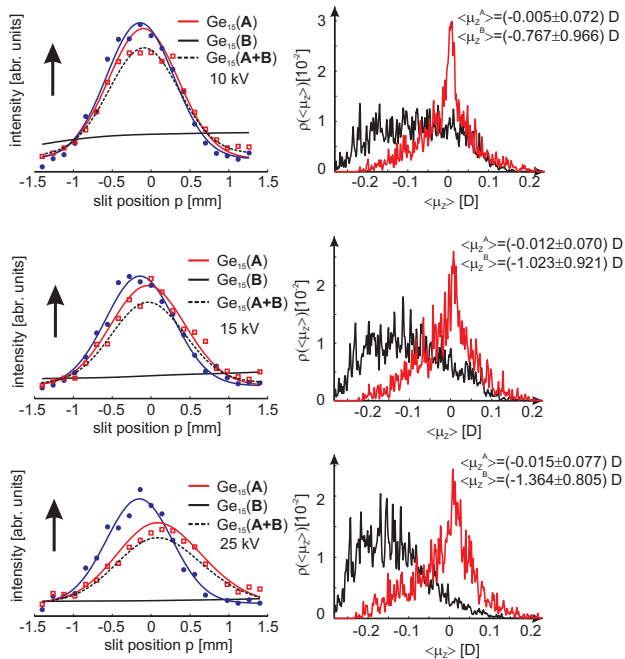


FIG. 11. Classical trajectory calculations for $\text{Ge}_{15}(\text{A})$ (red) and $\text{Ge}_{15}(\text{B})$ (black), $T_{\text{rot}} = 3$ K. In addition a $\text{A/B} = 8/2$ mixture of the two isomers is shown (dotted, black line). The simulated beam profiles (left) are obtained by using the corresponding dipole distribution function (right: included is the mean value and the variance of the dipole moment). $\langle \mu_z \rangle$ and $\rho(\langle \mu_z \rangle)$ for isomer **B** are decreased by a factor of ten for clarity.

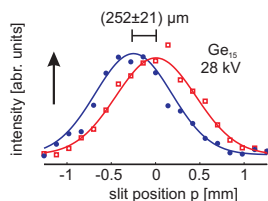


FIG. 12. Beam deflection profile for Ge_{15} at 150 K nozzle temperature and 28 kV. Only a single sided deflection is observed.

crepancy. A clear drop in intensity at the center of the deflected beam profile can be observed for the 10 kV beam profile compared to the other measurements. This effect causes an overestimation of the dipole moment. If the PT analysis is only performed for 15 and 25 kV, μ/N is found to be (0.019 ± 0.006) D, which now shows an apparent agreement with the predicted value of $\mu/N = 0.016$ D for isomer **A**. If the cluster is approximated to be prolate and with the parameters from Tab. I the dipole moment is reduced by 16 % to $\mu/N = 0.016$ D. On the other hand, the corrected dipole moment of isomer **B** with $\mu/N = 0.161$ D is far greater than the experimental value.

The discrepancy for the 10 kV measurement can be explained in two ways. Firstly, a similar behavior was observed for the molecular beam deflection of di-substituted benzene systems and was attributed to the onset of a chaotic rotational

motion which can partially quench the time-averaged dipole moment.⁴ This type of motion is also well known from the dynamics of asymmetric celestial bodies in a gravitational field.⁴⁸ Strongly connected to the idea of the importance of chaotic rotational dynamics is also the avoided crossing model proposed for the case magnetic molecular beam deflection experiments⁴⁹. The other possibility is to use, both, isomer **A** and **B**, in a two isomer fit to account for the drop in the intensity. The two component simulations for Ge_{15} are shown in Fig. 11. This procedure increases the agreement between the beam profile at 10 kV and the simulation results. For the same mixture of isomers, the description of the experimental data points only slightly degrade for the 15 and 25 kV measurements.

Another fact makes the situation in the molecular beam more complicated for larger clusters. In these systems a large number of structural isomers exist. These isomers can interconvert even at low temperatures which leads to a fast isomerisation process. In the case of Ge_{15} , a transition state **C** can be found which is only 500 μeV or 6 K higher in energy than isomer **A** on our level of theory (Tab. I). Even in the absence of an isomerisation process, possible vibrational excitations have to be considered. As briefly mentioned before all methods used assume a rigid cluster skeleton and therefore the simulations do not include possible fluctuations of the dipole moment and the moment of inertia due to active vibrational modes. It is very likely that for Ge_9 and Ge_{10} vibrational excitations for the realized nozzle temperatures do not play a crucial role and the presented analyses are valid. This conclusion is based on two facts. First of all the experimental beam profiles are reproduced by the quantum chemical parameters used. Secondly the dielectric response of small Sn_N clusters reveal a convergence of the experimentally determined beam broadening between (40 - 50) K.¹⁴ A similar behaviour for small Ge_N clusters is expected keeping the close structural relationship between the cluster structures and the increased vibrational frequencies of Ge_N in mind. On the other hand, the last argument questions the validity of the rigid rotor simulations for Ge_{15} . The Sn -analogue cluster shows an pronounced drop in the observed beam broadening between (40 - 50) K and it is not known if the beam broadening increases further for even lower nozzle temperatures. Therefore, the observed discrepancies between the experimental data points and the simulated beam profiles can be also due to active vibrational modes, leading to an averaging of the mean dipole moment. A qualitative discussion of the influence of active vibrational modes on the observed electric beam deflection is given in ref. 50.

The limiting case, for which different structural isomers are energetically accessible and various vibrational modes are excited, would be a complete quenching of the beam broadening as it is observed experimentally and shown in Fig. 12 for Ge_{15} at 150 K. The MBD profile observed for 150 K can not be interpreted as straightforward as the profiles for a rigid cluster body. However, a method developed by Dugourd and co-workers for carbon based molecules exists. This analysis scheme allows the interpretation of the high temperature beam profiles by sampling the possible energy landscape and in-

cooperating possible vibrational excitations of the gas phase molecule as it travels through the field but an assignment of a single structural isomer is then not longer possible.⁸

However, it is promising that for 15 and 25 kV the beam profiles of Ge₁₅ resemble the simulated beam profile of isomer **B** although a clear assignment of the cluster structures is only possible if a simulation of the MBD profile, including vibrational excitations and isomerisation processes, is performed.

V. CONCLUSION

We have shown on the example of Ge₉, Ge₁₀ and Ge₁₅ clusters to what extend molecular beam electric field deflection experiments can provide information about the structural and dielectric properties of isolated clusters. We assessed the impact of deviations from spherical symmetry and finite rotational temperature on the observed, field-induced deflection behavior. Simple formulas are provided which will help in the analysis of future molecular beam deflection experiments. Furthermore, we show that the molecular beam deflection distribution is sensitive to the cluster structure and can be even interpreted in an intuitive way. While in the present experimental setup the molecular beam deflection distribution can only be inferred indirectly from the field-induced change in the molecular beam profile, future studies will aim to quantitatively extract the deflection distribution in order to facilitate structure determination.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through Grant No. SCHA885/7-3. S. H. is grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship. We also want to thank X. C. Zeng for providing the ground state structures of small silicon clusters. S. H. acknowledges the use of the University high-performance computer cluster for some of the calculations presented here⁵¹ through a collaboration with R. L. Johnston at the University of Birmingham (U.K.).

Appendix A: Classical perturbation theory methods

1. FOPT for a spherical and a symmetric top

The formulas Eq. A1 and Eq. A2 of the FOPT description of a spherical top are given here

$$d = \sigma \alpha E_Z \quad (\text{A1})$$

$$b^2 = \sigma^2 \frac{\mu^2}{9}. \quad (\text{A2})$$

for completeness, whereas their derivation can be found in ref. 14.

For a prolate top the rotational energy without an electric field is given by

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{J^2}{2I_y} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) K^2. \quad (\text{A3})$$

In the case of an oblate top rotor one has to replace I_x has to be replaced by I_z , where I_x , I_y and I_z ($I_x \leq I_y \leq I_z$) are the principal moments of inertia of the symmetric rotor.

For a symmetric rotor the mean value d of the deflection distribution is also given by Eq. A1, but the variance b^2 depends on how strongly the symmetric top deviates from a spherical rotor. To obtain an expression for b^2 , one can perform the integration over K , M and J taking the energy for a symmetric top rotor, Eq. A3, and the distribution function

$$\rho_{\text{symm}} = \frac{\exp(-aJ^2 - cK^2)}{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \exp(-aJ^2 - cK^2) dM dK dJ} \quad (\text{A4})$$

into account. This results in an analytic formula for the beam broadening

$$\begin{aligned} b^2 &= \sigma^2 \mu^2 \frac{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \left(\frac{KM}{J^2} \right)^2 \exp(-aJ^2 - cK^2) dM dK dJ}{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \exp(-aJ^2 - cK^2) dM dK dJ} \\ &= \sigma^2 \mu^2 \frac{\int_0^\infty \left[\frac{\sqrt{\pi}}{3c^{3/2}J} \operatorname{erf}(\sqrt{c}J) - \frac{2}{3c} \exp(-cJ^2) \right] \exp(-aJ^2) dJ}{\int_0^\infty \frac{2J\sqrt{\pi}}{\sqrt{c}} \operatorname{erf}(\sqrt{c}J) \exp(-aJ^2) dJ} \end{aligned}$$

$$b^2 = \sigma^2 \mu^2 \frac{\int_0^\infty \left[\sqrt{\pi}(x)^{-1} (\kappa)^{-3/2} \operatorname{erf}(\sqrt{\kappa}x) - 2(\kappa)^{-1} \exp(-\kappa x^2) \right] \exp(-x^2) dx}{\int_0^\infty 2x\sqrt{\pi}(\sqrt{\kappa})^{-1} \operatorname{erf}(\sqrt{\kappa}x) \exp(-x^2) dx} \quad (\text{A5})$$

with the abbreviations

$$a = \frac{1}{2k_b T_{\text{rot}}} \frac{1}{I_y} \quad c = \frac{1}{2k_b T_{\text{rot}}} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \quad \kappa = \frac{c}{a}. \quad (\text{A6})$$

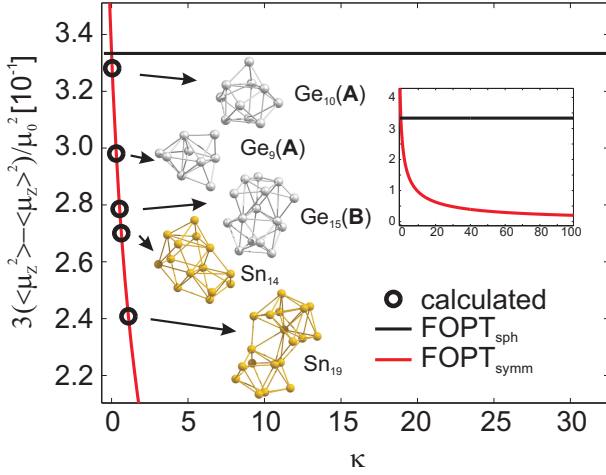


FIG. 13. Normalized variance of μ_Z as a function of κ (between -1/2 and 100, inset) for the first order perturbation treatment of a spherical (black) and symmetric (red) top, respectively. The magnified picture shows the deviations from the spherical top PT formula for some calculated symmetric or nearly symmetric structures, taken from this work and from ref. 14.

More generally this Eq. A6 can be written as

$$b^2 = \sigma^2 \frac{\mu^2}{3} \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{ArcSinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right). \quad (\text{A8})$$

Since ArcSinh and ArcSin can be interconverted for complex arguments Eq. A8 can be applied for prolate and oblate tops. The distinction by cases as introduced earlier in ref. 20 and 25 is not longer required.

If the integrand in the numerator in Eq. A5 and subsequently Eq. A6 are expanded up to the fourth order in κ ,

$$\frac{b^2}{\sigma^2} \approx \frac{\mu^2}{9} \left(1 + \frac{2}{5}\kappa + \frac{8}{35}\kappa^2 + \frac{16}{105}\kappa^3 + \frac{128}{1155}\kappa^4 \right) \quad (\text{A9})$$

is obtained. The parameter κ is given by $I_x/I_z - 1$ or $I_y/I_x - 1$ for an oblate ($I_x = I_y < I_z$) or a prolate ($I_x < I_y = I_z$) top. The range of values of κ stays between $0 < \kappa \leq \infty$ for a prolate and between $-1/2 \leq \kappa \leq 0$ for an oblate rotor. In the limit of a maximally oblate ($\kappa = -1/2$) and prolate ($\kappa \rightarrow \infty$) top $\frac{3b^2}{\mu^2\sigma^2}$ goes to $\frac{4-\pi}{2}$ and 0, respectively. In Fig. 13 this result is visualized for some typical cluster structures.

The situation analysed above gives rise to an approximate expression

$$\begin{aligned} \text{Var}(\mu) &= \langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}} (T_{\text{rot}} \rightarrow \infty) \\ &= \frac{\mu^2}{3} \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{ArcSinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right) \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

for the variance of the symmetric rotor dipole moment. This expression does not depend on the rotational temperature of the ensemble and therefore can be understood as the limiting

case for which $T_{\text{rot}} \rightarrow \infty$. Taylor expansion for small c/a (i.e. almost spherical rotors) gives:

$$\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}} (T_{\text{rot}} \rightarrow \infty) = \frac{\mu^2}{9} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{c}{a} \right) \quad (\text{A11})$$

for higher moments in the limit of small c/a :

$$\langle \mu_Z^n \rangle_{\text{symm}} (T_{\text{rot}} \rightarrow \infty) = \begin{cases} \frac{\mu^n}{(1+n)^2} \left(1 - \frac{n}{n+3} \frac{c}{a} \right) & \text{if } n \text{ is even} \\ 0 & \text{if } n \text{ is odd} \end{cases} \quad (\text{A12})$$

With $c/a = 0$, this result for a symmetrical top is consistent with the higher moments of a spherical rotor in the high temperature limit

$$\begin{aligned} \langle \mu_Z^n \rangle_{\text{sph}} (T_{\text{rot}} \rightarrow \infty) &= \mu^n \int_{-1}^1 \left(\frac{\mu_Z}{\mu} \right)^n \cdot \rho_{\text{sph}} d \left(\frac{\mu_Z}{\mu} \right) \\ &= \frac{\mu^n}{(1+n)^2} \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

with the known (normalized) dipole distribution function $\rho_{\text{sph}} = \frac{1}{2} \ln \left| \frac{\mu}{\mu_Z} \right|$.⁴²

2. Finite rotational temperature in SOPT

To estimate the effect of a finite rotational temperature on the dipole moment distribution of a symmetric rotor in an electric field we use the energy expression within second-order perturbation theory (SOPT)

$$\begin{aligned} \epsilon &= k_b T_{\text{rot}} (\alpha J(J+1) + \gamma K^2) - \frac{K \cdot M}{J(J+1)} \mu E_Z \\ &+ \frac{\mu^2 E_Z^2}{2\alpha k_b T_{\text{rot}}} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J+1)(2J-1)} \right. \\ &\left. - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A14})$$

with the abbreviations $\alpha = a/\hbar^2$ and $\gamma = c/\hbar^2$. Therefore, the projection of the dipole moment on the space-fixed Z-axis is given by:

$$\begin{aligned} \mu_Z &= - \frac{K \cdot M}{J(J+1)} \mu + \frac{\mu^2 E_Z}{\alpha k_b T_{\text{rot}}} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J+1)(2J-1)} \right. \\ &\left. - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

In the limit of $J \gg 1$ (classical limit) this converges to

$$\begin{aligned} \mu_Z &= \frac{\partial \epsilon}{\partial E_Z} = - \frac{K \cdot M}{J^2} \mu + \frac{\mu^2 E_Z}{4J^2 \alpha k_b T_{\text{rot}}} \\ &\times \left[1 - 3 \frac{K^2}{J^2} - 3 \frac{M^2}{J^2} + 5 \frac{K^2 M^2}{J^4} \right] \end{aligned} \quad (\text{A16})$$

so that

$$\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}}) = \frac{\mu^2 E_Z}{3k_b T_{\text{rot}}} \left[1 - \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{ArcSinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right) \right] \approx \frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \left(\frac{2}{9} + \frac{2}{45} \frac{c}{a} \right). \quad (\text{A17})$$

Therefore, the permanent dipole moment also contributes to the beam deflection,

$$d = \sigma \left(\alpha + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_b T_{\text{rot}}} \right) E_Z \quad (\text{A18})$$

with

$$z(\kappa) = \frac{1}{3} \left[1 - \left(\frac{1}{|\kappa|} \sqrt{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \text{ArcSinh}(\sqrt{\kappa}) - \frac{1}{\kappa} \right) \right],$$

in second order so that the effective polarizability can be defined as

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_b T_{\text{rot}}}. \quad (\text{A19})$$

The function $z(\kappa)$ takes values between $-\frac{1}{3} + \frac{\pi}{6}$ and $\frac{1}{3}$. For a spherical rotor ($I_x = I_y = I_z$) one obtains $\kappa = 0$ and $z(0) = \frac{2}{9}$. This result was derived some years ago by Becker *et al.*²⁰ by solving the classical action integrals and quite recently by Bulthuis *et al.* using quantum mechanical SOPT²⁵. Comparison of $\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$ with $\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}} \rightarrow \infty)$ gives an intriguing relation:

$$\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}}) = \langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}^{\text{thermal}}(T_{\text{rot}}) - \frac{\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}} \rightarrow \infty) E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \quad (\text{A20})$$

$$\text{with } \langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}^{\text{thermal}} = \frac{\mu^2 E_Z}{3k_b T_{\text{rot}}}, \quad (\text{A21})$$

This relation connects the average dipole moment, $\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$, in an ensemble adiabatically entering the electric field, with the average $\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}^{\text{thermal}}$ for an ensemble which is equilibrated in the electric field. This result can be even derived in more general circumstances.⁵²

The ensemble average $\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$ diverges in the classical limit of SOPT. This (unphysical) result is due to the fact that in a thermal, classical ensemble there are always states with sufficient low angular momentum so that the interaction energy of the dipole moment with the electric field exceeds the rotational energy. For these states the electric field is no longer a small perturbation, and consequently SOPT is not applicable. For $\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$ the diverging contributions of the different signs cancel out so that $\langle \mu_Z \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$ is still defined which is no longer the case for $\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{symm}}(T_{\text{rot}})$.

However, a rough estimate of the temperature dependence of $\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{sph}}(T_{\text{rot}})$, i.e. in the case of a spherical rotor, can be obtained by considering a hypothetical ensemble which only contains states of a given quantum number J with

$$\langle \mu_Z^2 \rangle_{\text{sph}}(J) = \frac{\mu^2}{9} + \left(\frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \right)^2 \frac{2}{45a^2 J^4} \quad (\text{A22})$$

$$\text{and } \langle \mu_Z \rangle_{\text{sph}}^2(J) = \left(\frac{\mu^2 E_Z}{ak_b T_{\text{rot}}} \right)^2 \frac{1}{81J^4}, \quad (\text{A23})$$

leading to

$$\text{Var}(\mu_Z) = \frac{\mu^2}{9} + \left(\frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \right)^2 \frac{13}{405a^2 J^4} \quad (\text{A24})$$

in the hypothetical J -ensemble. This result can be approximately connected to the variance in a thermal ensemble by considering typical values of J^2 , e.g. $J^2 \approx \langle J^2 \rangle = \frac{3}{2a}$ or $J^2 \approx \langle 1/J^2 \rangle^{-1} = \frac{1}{2a}$ ($\langle 1/J^4 \rangle$ is not defined in a thermal ensemble). With these estimations we obtain for the variance of the dipole moment in a thermal ensemble

$$\text{Var}(\mu_Z) \approx \frac{\mu^2}{9} + f_{1,2} \left(\frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \right)^2 \quad (\text{A25})$$

with $f_1 = 52/3645$ or $f_2 = 52/405$ for the two different estimates of J^2 .

It is worth noting that the standard deviation of the dipole moment distribution, i.e.

$$\begin{aligned} \text{Std}(\mu_Z) &= \sqrt{\text{Var}(\mu_Z)} = \sqrt{\frac{\mu^2}{9} + f_{1,2} \left(\frac{\mu^2 E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \right)^2} \\ &\approx \mu \left[\frac{1}{3} + \frac{3}{2} f_{1,2} \left(\frac{\mu E_Z}{k_b T_{\text{rot}}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A26})$$

shows a quadratic dependence on the inverse rotational temperature. Therefore, its temperature dependence can be neglected at not too low temperatures, contrary to the temperature dependence of the mean value of the dipole moment distribution, $\langle \mu_Z \rangle$, as discussed in Sec. IV.

Appendix B: A quantum mechanical rigid rotor in an electric field

For asymmetric rotors all J states up to 50, which are approximately $7 \cdot 10^4$ states, were included in the calculation. Since we do not treat asymmetric tops with $\mu_z = \mu_y = 0$, the calculation for even and odd K values need not to be separately performed. The asymmetric rotor simulations were performed on BlueBEAR.⁵¹

For a symmetric rotor J states with up to $10 \cdot k_B T_{\text{rot}}$ were used and the size of the basis was $100 \cdot k_B T_{\text{rot}}$.

The Stark effect is approximated by the numerical slope $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E_Z} \approx \frac{\Delta \epsilon_n}{\Delta E_Z}$ and $\frac{\Delta E_Z}{E_Z} = 5\%$ for numerical correctness. In order to test the effect of the step size chosen for the numerical slope on $\langle \mu_Z \rangle$ and $\text{Var}(\mu_Z)$, we performed calculations for $\frac{\Delta E_Z}{E_Z} = 1\%$ and $\frac{\Delta E_Z}{E_Z} = 1\%$. The overall shape of the curves is unaffected but the absolute value is shifted by 2-5%.

Appendix C: A classical rigid rotor in an electric field

To treat the classical rotational motion of a rigid rotor in an electric field, we adopt the method described by Dugourd *et al.*²⁶ with a couple of changes as described below and in Sec. II B. First of all, we validate the adiabatic entrance of the cluster in the electric field for our experimental conditions and for the discussed clusters.

First of all, the penetration time of the clusters into the electric field has to be estimated. In the experiments the clusters typically have a velocity of about 10^3 m/s and the electric field increases over a distance of 1 cm. Hence, the penetration time for entering the electric field is around 10^{-5} s. Considering Ge_{15} , the largest cluster discussed in this contribution, with a moment of inertia of $I \approx 10^{-43}$ kg·m² at a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 5$ K, the rotational period τ is of the order of

$$\tau = \sqrt{\frac{4\pi^2 I}{3k_B T_{\text{rot}}}} \approx 0.1 \text{ ns.}$$

Since the penetration into the electric field is much slower than a typical rotational period, the change of the rotational motion takes place adiabatically and the probability distribution in the electric field is independent of the initial cluster velocity.

In order to find an appropriate population size, convergence tests for $\langle \mu_Z \rangle$ and $\text{Var}(\mu_Z)$ were performed. For a population size of about 1000 independent starting states the results vary by only 1 – 2 % and no statistical improvement was achieved for population sizes up to 5000 independent states. Therefore, the calculations were performed for 2000 starting and 2000 mirror states.

- ¹H. Scheffers and J. Stark, Phys. Z. **35**, 625 (1934).
- ²J. A. Reese, T. V. Nguyen, T. M. Korter, and D. W. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **126**, 11387 (2004).
- ³F. Filsinger, K. Wohlfart, M. Schnell, J.-U. Grabow, and J. Kupper, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 666 (2008).
- ⁴M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, J. Phys. Chem. A **109**, 8507 (2005).
- ⁵R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breaux, F. C. Hagemeister, D. Phippen, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, J. Am. Chem. Soc. **124**, 6737 (2002).
- ⁶R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, and J. A. Becker, Phys. Rev. Lett. **76**, 471 (1996).
- ⁷A. Carrera, M. Mobbili, and E. Marceca, J. Phys. Chem. A **113**, 2711 (2009).
- ⁸I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, Phys. Rev. Lett. **89**, 253001 (2002).
- ⁹P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, Phys. Rev. A **62**, 011201 (2000).
- ¹⁰R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, and V. V. Kresin, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
- ¹¹M. B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **115**, 5957 (2001).
- ¹²J. Bowlan, A. Liang, and W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **106**, 043401 (2011).
- ¹³S. Schäfer and R. Schäfer, Phys. Rev. B **77**, 205211 (2008).
- ¹⁴S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, J. Phys. Chem. A **112**, 12312 (2008).
- ¹⁵S. Heiles, S. Schäfer, and R. Schäfer, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 247 (2010).
- ¹⁶S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. A **76**, 052515 (2007).
- ¹⁷T. Bachelors and R. Schafer, Review of Scientific Instruments **69**, 3794 (1998).
- ¹⁸H. K. Hughes, Phys. Rev. **72**, 614 (1947).
- ¹⁹T. M. Miller and B. Bederson, in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, Vol. Volume 25, edited by S. David Bates and B. Bederson (Academic Press, 1989) pp. 37–60.
- ²⁰M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, Z. Phys. Chem. **217**, 1003 (2003).
- ²¹L. P. Maguire, S. Szilagyi, and R. E. Scholten, Rev. Sci. Instrum. **75**, 3077 (2004).
- ²²X. Xu, S. Yin, R. Moro, and W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209 (2005).
- ²³C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenburg Verlag, München, 1991).
- ²⁴T. Bachelors, H.-J. Güntherodt, and R. Schäfer, Phys. Rev. Lett. **85**, 1250 (2000).
- ²⁵J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro, and V. V. Kresin, J. Chem. Phys. **129**, 024101 (2008).
- ²⁶P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer, and F. Calvo, Chem. Phys. Lett. **423**, 13 (2006).
- ²⁷ K and $K + 2$ mix due the structural asymmetry and K and $K + 1$ mix if $\mu_z \neq \mu_y \neq 0$ which is true for the discussed clusters [Sec. III].
- ²⁸C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., New York, 1975).
- ²⁹X. Zhu and X. C. Zeng, J. Chem. Phys. **118**, 3558 (2003).
- ³⁰W.-J. Zhao and Y.-X. Wang, Chem. Phys. **352**, 291 (2008).
- ³¹D. Bandyopadhyay and P. Sen, J. Phys. Chem. A **114**, 1835 (2010).
- ³²S. Bulusu, S. Yoo, and X. C. Zeng, J. Chem. Phys. **122**, 164305 (2005).
- ³³M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ³⁴L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, J. Robert C. Binning, and L. Radom, J. Chem. Phys. **103**, 6104 (1995).
- ³⁵We also tested the cc-pVTZ and the aug-cc-pVTZ basis set for $\text{Ge}_9(\text{A})$ and $\text{Ge}_9(\text{B})$. The obtained parameters only differed at most by 5 % from the 6-311G(d) calculations. Consequently, we used the computationally less expensive Pople style basis set. The symmetry breaking for isomer **A** was observed for the mentioned basis sets, too.
- ³⁶A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- ³⁷C. Thierfelder, B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, S. Schäfer, and R. Schäfer, Phys. Rev. A **78**, 052506 (2008).
- ³⁸The influence of the DFT method and basis set on the simulated beam profiles is exemplarily shown for $\text{Ge}_{15}(\text{A})$ in the supplementary material.
- ³⁹Isomer **A** is C_{2v} symmetric for other functionals (see supplementary information). A similar symmetry effect was observed for Si_6 .⁵³ It is not believed that the observed effect influences the presented analysis in Sec. IV since the variation in the dipole moment is smaller than the accuracy of the reported experimental results.
- ⁴⁰A. Fielicke, J. T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. de Haeck, and P. Lievens, J. Chem. Phys. **131**, 171105 (2009).
- ⁴¹We chose this width, so that the overall shape and the fine structure is recognizable.
- ⁴²G. F. Bertsch and K. Yabana, Phys. Rev. A **49**, 1930 (1994).
- ⁴³S. Pokrant and J. Becker, Eur. Phys. J. D **16**, 165 (2001).
- ⁴⁴The rotational temperature dependence of the beam profiles not discussed in the text, were tested by calculating the deflection behavior at 1, 5, 10 and 50 K for the CT calculations. In the case of the QM simulations, beam profiles were simulated in 1 K steps.
- ⁴⁵L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik: Mechanik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1997).
- ⁴⁶J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes, and P. Lievens, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1115 (2009).
- ⁴⁷A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes, and D. Schooss, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 4344 (2009).
- ⁴⁸J. Wisdom, S. J. Peale, and F. Mignard, Icarus **58**, 137 (1984).
- ⁴⁹X. Xu, S. Yin, R. Moro, and W. A. de Heer, Phys. Rev. B **78**, 054430 (2008).
- ⁵⁰D. Rayane, I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, P. Labastie, J. M. L'Hermite, A. Le Padellec, G. Durand, F. Calvo, F. Spiegelman, and A. R. Allouche, J. Chem. Phys. **116**, 10730 (2002).
- ⁵¹<http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.
- ⁵²S. Schäfer, S. Heiles, R. Schäfer, unpublished results.
- ⁵³P. Karamanis, D. Zhang-Negrerie, and C. Pouchan, Chem. Phys. **331**, 417 (2007).

Dopant-induced 2D-3D transition in small Au-containing clusters: DFT-global optimisation of 8-atom Au-Ag nanoalloys

S. Heiles,¹ A. J. Logsdail,² R. Schäfer,¹ and R. L. Johnston^{2, a)}

¹⁾*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany*

²⁾*School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, U.K.*

(Dated: 5 July 2012)

A genetic algorithm (GA) coupled with density functional theory (DFT) calculations is used to perform global optimisations for all compositions of 8-atom Au-Ag bimetallic clusters. The performance of this novel GA-DFT approach for bimetallic nanoparticles is tested for structures reported in the literature. New global minimum structures for various compositions are predicted and the 2D-3D transition is located. Results are explained with the aid of an analysis of the electronic density of states. The chemical ordering of the predicted lowest energy isomers are explained via a detailed analysis of the charge separation and mixing energies of the bimetallic clusters. Finally, dielectric properties are computed and the composition and dimensionality dependence of the electronic polarizability and dipole moment is discussed, enabling predictions to be made for future electric beam deflection experiments.

Keywords: genetic algorithm, gold, silver, nanoalloy, density functional theory, dielectric properties

I. INTRODUCTION

The structural characterisation of clusters is not only of scientific interest but is also key in rationalising the size dependent properties of nanosized materials in order to facilitate possible applications. While recently it has become possible to study the structures of large clusters (with hundreds or thousands of atoms) by electron microscopy^{1,2}, geometric structures of small aggregates are only accessible by comparing experimental findings with theoretical predictions. In order to generate possible geometric isomers which can describe the experimental results, structures can be created by intuition³⁻⁵, which becomes impossible for larger systems and will bias results. Another option is to use an algorithm which searches the available conformational space for the global minimum (GM).

In the latter case, several methods exist, such as: the basin-hopping algorithm⁶; the stochastic-search method⁷; and the genetic algorithm (GA)^{8,9}. While all of these methods provide an unbiased search for the GM isomer, the question arises how the potential energy surface (PES) is described. For clusters with more than typically ~ 30 atoms, or systems for which the bulk phase and small aggregates behave similarly, empirical potentials like Sutton-Chen¹⁰, Murrell-Mottram¹¹ or Gupta¹² enable a reasonable description of the PES. After reoptimisation at the density-functional-theory (DFT) level¹³ it is possible to directly correlate the predicted ground state structure with experimental findings for free¹⁴ or supported² clusters. Combined experimental and theoretical investigations have shown that the bonding situation for very small clusters is different from the bulk material and may also vary between two elements of the same group. For example, lead shows metallic behaviour even for small cluster sizes, and structures found with many-body potentials agree in many cases with DFT predictions.^{15,16} On the other hand, the structures for Sn

can only be rationalised using isomers found by a GA, searching the DFT-PES.¹⁷ A similar situation is found for small Ag and Au clusters. For silver the GM structures for the Gupta-potential and DFT calculations agree in most cases¹⁸, whereas it was shown experimentally and theoretically that the structures of small Au_N clusters are two-dimensional.¹⁹ Hence electronic structure calculations are needed in order to predict the correct growing behavior for small clusters.

The situation becomes more complicated for so called nanoalloys²⁰, clusters in which two or more metals are mixed in order to tune the properties of the particles not only by size but also by composition and chemical ordering, possibly resulting in beneficial synergistic effects. These materials may exhibit interesting optical²¹ or catalytic²² properties but locating the GM is complicated by the existence of a large number of homotops (inequivalent permutational isomers)²⁰ for each geometric isomer. Recent advances in this research field have enabled the theoretical investigation of large bimetallic clusters with many-body potentials, searching for the GM using a GA, and yielding results which are consistent with experiment.²³ On the other hand, a description of the bonding situation in smaller bimetallic clusters is only possible if electronic structure methods are used.

While for small mono-metallic species various attempts to search the GM on a DFT-PES can be found in the literature,^{17,24,25} similar investigations for bimetallic clusters are rare. Investigations on anionic, single doped Au-Cu, Au-Ag clusters²⁴ and neutral Cu-Ag, Au-Ag and Pd-Ag^{26,27} with a basin-hopping algorithm have only recently been reported. However, developing reliable methods for finding GM for small bimetallic clusters, where discrete electronic effects are important, remains a challenge.

For this reason, we have combined the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA)⁹ with the PWscf DFT code within the Quantum Espresso (QE) package²⁸, to enable the unbiased search for the GM of bimetallic clusters within the DFT framework. Here we present the first GM search for bimetallic clusters over the whole composition range using

^{a)}Electronic mail: r.l.johnston@bham.ac.uk

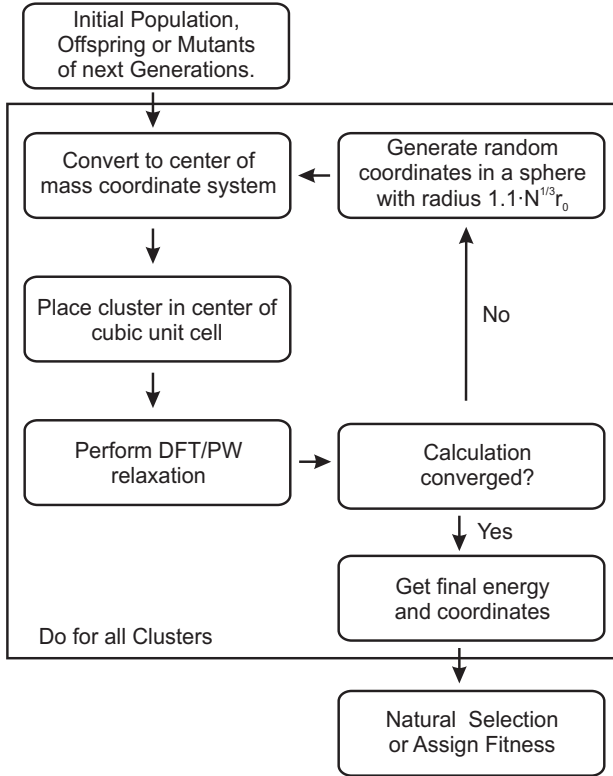


FIG. 1. Flow chart for the GA-DFT approach.

the GA-DFT approach. For the test system $\text{Au}_8\text{-M}\text{Ag}_M$ several new GM are presented and the competition between 2D and 3D isomers as a function of the composition is discussed. The energetics of these isomers are then analysed with respect to the influence of the dopant atoms and predictions of the dielectric properties are made for possible comparison with future electric beam deflection experiments.^{17,29–31} For examples of experiments and other electronic structure calculations on small Au-Ag clusters, the reader is referred to ref. 32–35.

II. METHODOLOGY

A. Global Optimisation

The BCGA is a population based GA, which has been used to study mono- and bimetallic clusters in the size range between a few and several hundreds of atoms, as described previously.⁹ For a Lamarckian type evolution of generations, various empirical many-body potentials and minimisation schemes are already implemented. In order to account for the special bonding situation in small clusters the PWscf program²⁸, within the QE package, has been coupled with the BCGA code.

The initial generation, consisting of ten clusters, is generated by randomly placing the atoms in a sphere with radius $1.1 \cdot N^{1/3} \cdot r_0$, where r_0 is the bonding distance in the pure solid or the arithmetic mean of the different distances for bimetallic species and N the number of atoms. As schematically de-

scribed in Figure 1 the arrangement of atoms is transformed to the centre of mass coordinate system and placed in the centre of a cubic unit cell. Since PWscf is a plane-wave (PW) DFT code, the cluster is periodically repeated. To ensure that no self-interaction arises the unit cell size is chosen such that no duplicate clusters are closer than 16 Å. After DFT relaxation the convergence of the calculation is checked. In case any problems occur during the DFT calculation (e.g. non-convergence) a new random structure is generated (see Figure 1). After all newly created population members have been energy minimised the energetically lowest population members are selected. In the next step the clusters are mated and mutated to create novel structures to form the next generation. This cycle is repeated until the energy of the lowest lying isomer changes by less than 1 mRy (~ 13.605 meV) for a predefined number of generations (here ten generations).

For the GA-DFT calculations 11-electrons for each atom are treated explicitly and the remaining 36 and 68 electrons for Ag and Au, respectively, are described by ultrasoft Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos^{36,37} pseudopotentials, taking scalar-relativistic effects into account. For Au an additional nonlinear core-correction³⁸ is used and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)³⁹ exchange-correlation functional is employed within the generalised gradient approximation (GGA) framework. An energy cutoff of 40 Ry and a default density cutoff is used. The self consistent field (SCF) procedure was repeated until the energy change within the SCF cycle is less than 10^{-6} Ry and force and energy convergence criteria of 10^{-3} Ry/ a_0 (where a_0 is the Bohr radius) and 10^{-4} Ry are employed, respectively. Additionally, the Methfessel-Paxton smearing scheme is used (with a smearing parameter of 0.005) for all calculations. For the pure and singly doped systems mating and mutation rates of 0.8 and 0.1 are used. For mating, single-point weighted crossover is adopted, using the "cut-and-paste" phenotypic crossover operation introduced by Deaven and Ho.⁴⁰ The mutations consist of 40% atom exchange moves and 60% generation of a new random structure. For multiply doped bimetallic clusters the mutation rate is increased to 0.2 and the atom exchange is increased to 50%, keeping all other computational parameters constant. Typically 8-12 new isomers are relaxed in each generation.

The GA-convergence of Ag_8 and Au_4Ag_4 using the GA-DFT approach are depicted in Figure 2. For the shown GM structures in Figure 2 the structural motifs are similar for both compositions but the convergence towards the lowest lying isomer is qualitatively different. Whilst for Ag_8 the "correct" structural motif is found after the 5th generation, the location of the high symmetry structure for the bimetallic cluster Au_4Ag_4 is complicated by the large number of permutational homotops, which is highlighted by the slow convergence (towards the lowest-energy isomer) of the highest-energy population member (inset in Figure 2). These calculations, and those in Section II B, were performed on the University of Birmingham's BlueBEAR high performance computer.⁴¹

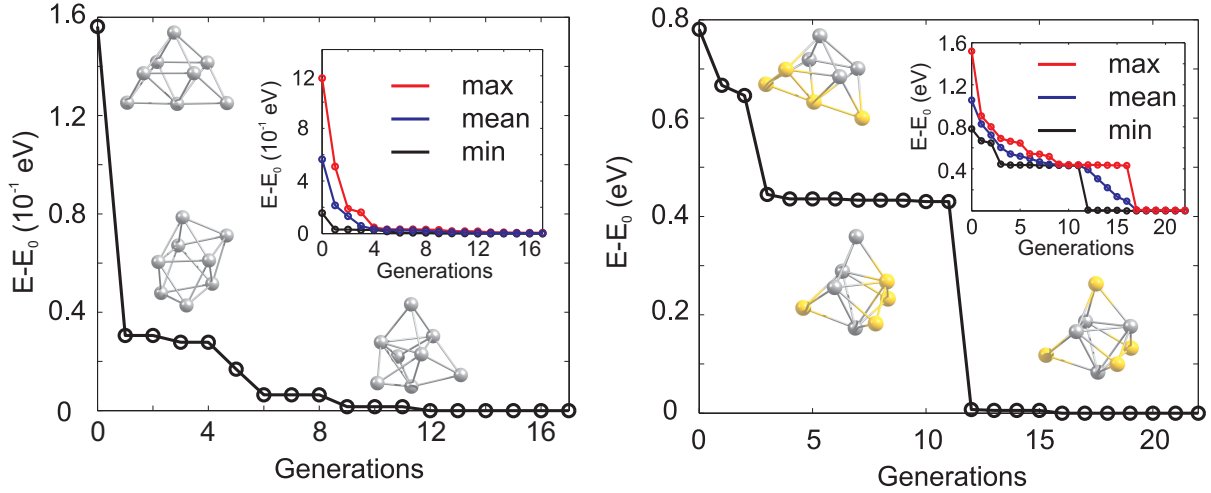


FIG. 2. Evolution of the lowest isomer for Ag_8 (left) and Au_4Ag_4 (right), relative to the energy of the GM isomer (E_0). The lowest energy isomers for Ag_8 (Au_4Ag_4) from the initial, the 1st and the 5th (the initial, the 3rd and the 12th) generation are shown. In the inset the change of the lowest (min, black), averaged (mean, blue) and highest (max, red) lying isomers with generation is highlighted.

B. Post-processing

After the GA-DFT code has converged further refinement of the isomeric ordering is necessary. Therefore, all structures with an energy up to 0.5 eV above the GM are geometrically relaxed within PWscf using the PBE functional. The energy cutoff (E_{cut}) is increased to 50 Ry and the density cutoff is chosen as eight times E_{cut} . The energy and force convergence criteria are tightened to 10^{-5} Ry and 10^{-4} Ry/ a_0 , respectively. The density of states (DOS) for each cluster was calculated using the QE package. Bader charges⁴² were computed using a 240^3 FFT grid (test calculations with up to 350^3 points showed that the results changed by less than 1%). Following the refinement step, the three lowest lying isomers are geometry optimised (*xfine* integration grid, *tight* optimisation criterion) using NWChem v6.0⁴³, employing an effective core potential⁴⁴, an extensive 19-electron basis set⁴⁵ and the PBE functional, in order to calculate the harmonic vibrational frequencies, polarizabilities and dipole moments. In all the NWChem calculations low spin states were used since other states are found to lie significantly higher in energy.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The GM isomers for the series $\text{Au}_{8-M}\text{Ag}_M$, after reoptimisation with PWscf, are shown in Figure 3. In general, the lowest isomer found by the GA-DFT is similar to those obtained after reoptimisation with PWscf or NWChem, with the exception of Au_6Ag_2 (described below). Higher lying isomers are presented in Figure S1 of the supplementary information. For the pure clusters Au_8 and Ag_8 the results are consistent with previous findings: the 2D D_{4h} symmetric GM isomer is well established for Au_8 ^{19,46}, the GM for Ag_8 is often reported as a 3D D_{2d} symmetric structure¹⁹. As shown in Figure 2 (1st generation) and Figure S1 this structure is also found by the

GA but the higher symmetry T_d structure is lower in energy at this level of theory. This finding is consistent with the CCSD calculations of Bonačić-Koutecký and co-workers.⁴⁷ By introducing a single dopant atom into the cluster the overall structural motif is not changed in the gold and silver rich case, only slight distortions are apparent. For Au_7Ag_1 the predicted GM motif is identical to previous results reported in the literature for anionic clusters.²⁴ The clusters discussed so far validate the use of the GA-DFT approach, whereas a remarkable result is obtained when a second gold atom is replaced by silver to give Au_6Ag_2 . The GA-DFT run yielded two nearly degenerate isomers, one being 2D (isomer I) and the other 3D (isomer II), as shown in Figure 3, with isomer I being the GM. Reoptimisation with PWscf yields an energy separation of ~ 19 meV between the isomers, while the energetic ordering changes in the NWChem calculations, with isomer II ~ 39 meV lower in energy. The same isomers have been found reported by Zhao *et al.*, who calculated the 2D structure to lie lower in energy.³⁵ The small energetic separation between the isomers does not allow a clear identification of the GM since the accuracy of the methods used is smaller than the observed energetic separation and GGA functionals tend to overestimate the stability of 2D structures^{48,49}. Nevertheless, a dopant induced 2D-3D transition can clearly be identified between Au_6Ag_2 and Au_5Ag_3 . For more than two silver atoms in the cluster, mainly 3D structures are found, all of them closely related to the pure Ag_8 GM.

Analysis of the electronic DOS allows a qualitative explanation for the 2D-3D transition as shown in Figure 4 (a) and (b). It has been speculated that the directional bonding in gold particles, arising from the relativistic s-d and d-d hybridisation^{4,50}, favours the 2D structures for small clusters. In order to get an idea of the observed 2D-3D transition, we analysed the three highest lying occupied molecular orbitals with respect to their s/d-character. In Figure 4 (a) and (b) the partial DOS (pDOS) is shown for Au_6Ag_2 -I and

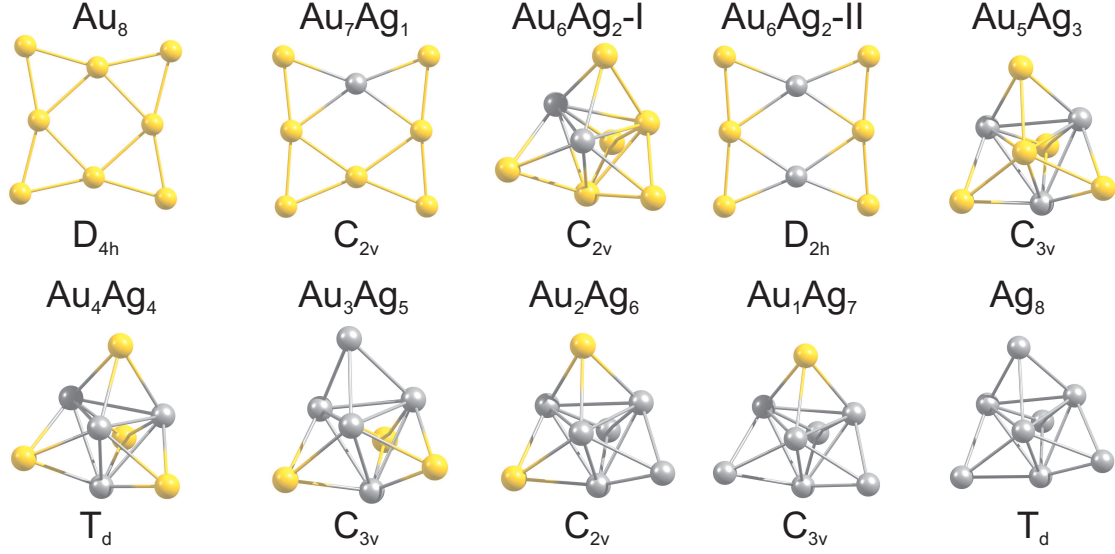


FIG. 3. GM isomers for the 8-atom Au-Ag clusters, as a function of composition. Below each cluster the point group is given. For Au_6Ag_2 the two nearly degenerate isomers are shown.

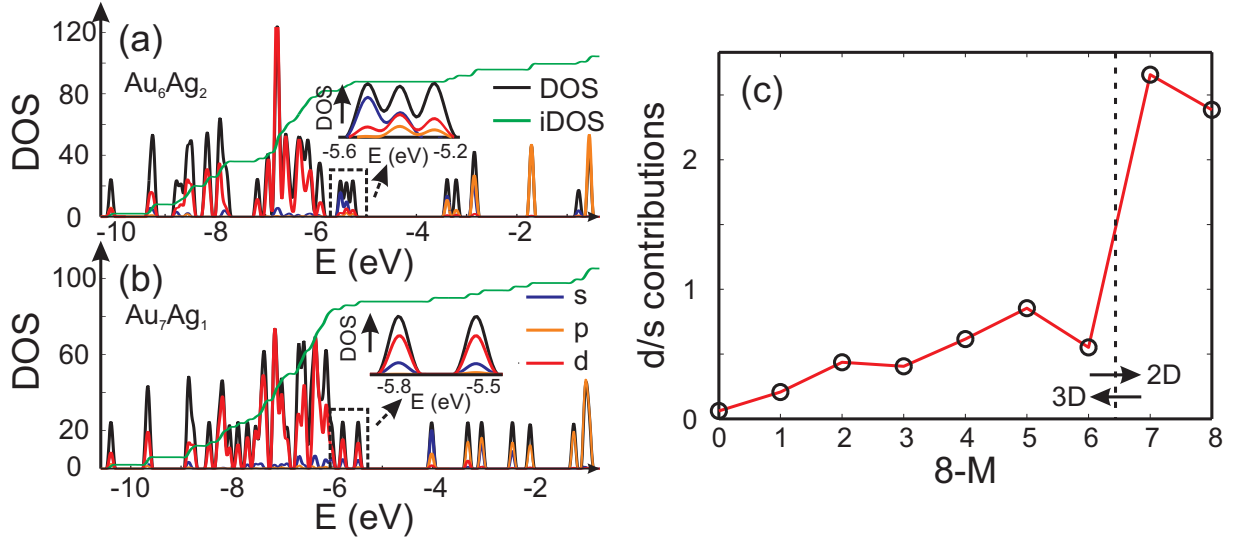


FIG. 4. The DOS (black), partial DOS (pDOS) for the s-(blue), p-(orange) and d-contributions (red) for (a) Au_6Ag_2 and (b) Au_7Ag_1 calculated using the QE package. The dashed black lines highlight the part of the DOS which is analysed and the green line shows the integrated DOS (iDOS). The energy range close to the HOMO is magnified. (c) Ratio of d- and s-contributions to the three highest lying occupied molecular orbitals for the GM isomers as a function of the number of Au atoms $8 - M$.

Au_7Ag_1 , respectively. The highlighted part of the DOS for the 3D structure of Au_6Ag_2 contains considerable s-contribution compared to 2D Au_7Ag_1 . Therefore, an increase of the d-character for the considered range of the DOS favours the appearance of 2D structures. In Figure 4 (c) the d/s-contribution ratio is visualised for all compositions. Starting from Ag_8 the three highest occupied orbitals consist mainly of s-character. Doping gold atoms into the cluster starts to increase the d-character nearly linearly until a sudden jump is observed for Au_7Ag_1 . This simple picture does not explain the appearance of the 2D-3D transition between Au_6Ag_2 and Au_5Ag_3

but shows that a substantial d-contribution to the orbitals close to the highest occupied molecular orbital (HOMO) favours the occurrence of 2D structures even for bimetallic species.

In addition it is interesting to study the evolution of the energetic 2D-3D separation with composition. For Au_6Ag_2 both 2D and 3D structures are found by the GA-DFT that are energetically close, whilst the first 2D isomer for Au_5Ag_3 is ~ 0.36 eV higher in energy than the GM. This energetic separation between the lowest lying 2D and 3D structures ($E_{2D3D} = E_{2D} - E_{3D}$) is shown in Figure 5 (a) (see Figure S2 in the supplementary information for the 2D isomers). Start-

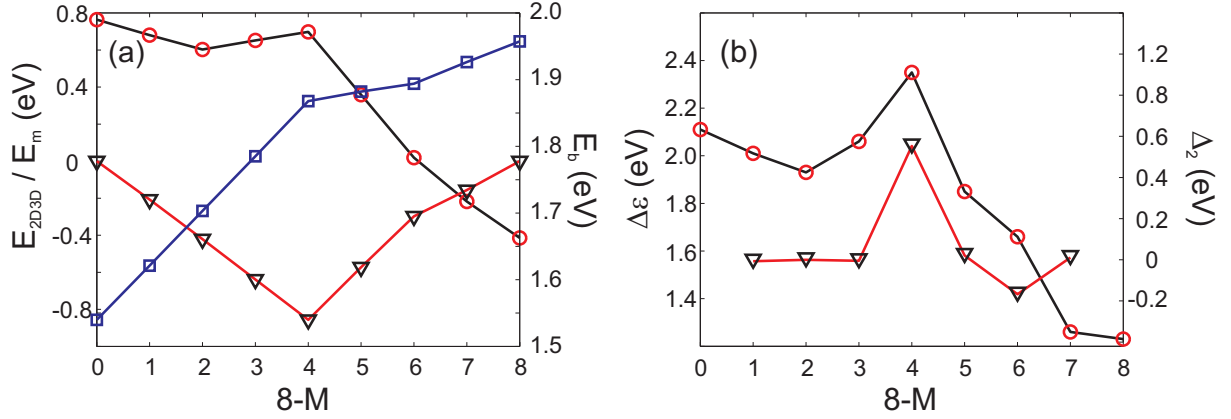


FIG. 5. PWscf calculated energies: (a) Energy differences between 2D and 3D isomers (E_{2D3D} , red circles), mixing energy (E_m , black triangles) and binding energies (E_b , blue squares); (b) HOMO-LUMO gap ($\Delta\epsilon$, red circles) and second differences (Δ_2 , black triangles) as a function of the number of Au atoms. A positive value of E_{2D3D} means that the 3D structure is more stable.

ing from Au_8 the 2D structure is favoured by ~ 0.41 eV and E_{2D3D} varies monotonically until 2D and 3D structures are nearly degenerate for Au_6Ag_2 . Beyond that point the 3D structures become more favourable and E_{2D3D} saturates at (0.6 – 0.8) eV for a higher silver content. Interestingly, a central silver tetrahedron is favoured for all 3D structures and gold atoms only replace the outer atoms, forming a core-shell structure. In particular Au_4Ag_4 , for which all outer silver atoms are replaced by gold, shows an enhanced stability, as indicated by the relatively high HOMO-LUMO gap ($\Delta\epsilon = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$, where LUMO is the abbreviation for lowest unoccupied molecular orbital) and the positive value of the second difference

$$\Delta_2 = -2 \cdot E(8 - M, M) + E(8 - M - 1, M + 1) + E(8 - M + 1, M - 1) \quad (1)$$

(see Table I for the corresponding NWChem results), where M is the number of Ag atoms and $8 - M$ is the number of Au [Figure 5 (b)]. The increased stability of Au_4Ag_4 can be partially rationalised if the mixing energy⁵¹

$$E_m = E(8 - M, M) - \frac{(8 - M)}{8} \cdot E(8, 0) - \frac{M}{8} \cdot E(0, 8), \quad (2)$$

shown in Figure 5 (a), is taken into account. E_m of the neighbouring cluster species is smaller by 0.22 eV (Au_3Ag_5) and 0.28 eV (Au_5Ag_3), yielding a stabilisation of 0.5 eV for Au_4Ag_4 , in good agreement with Δ_2 . Hence the increased stability of Au_4Ag_4 is mainly due to the minimisation of the mixing energy. The binding energy

$$E_b = -\frac{1}{8} [E(8 - M, M) - (8 - M) \cdot E(\text{Au}) - M \cdot E(\text{Ag})], \quad (3)$$

for Au_8 of 1.94 eV is obtained in acceptable agreement with the value of 1.79 eV by Assadollahzadeh *et al.*⁴⁶. Subsequently, E_b decreases until Au_4Ag_4 is reached. Again this highlights the increased stability of the cluster with four silver atoms. A subsequent drop over the following compositions is observed, yielding a value for Ag_8 of 1.54 eV.

TABLE I. NWChem results for the second differences (Δ_2), isotropic polarizability per atom ($\alpha/8$) and the electric dipole moment (μ).

Cluster	Δ_2 (eV)	$\alpha/8$ (\AA^3)	μ (D)
Ag_8	...	6.069	0.000
Au_1Ag_7	-0.007	5.893	1.615
Au_2Ag_6	-0.004	5.713	1.896
Au_3Ag_5	0.001	5.528	1.660
Au_4Ag_4	0.502	5.342	0.000
Au_5Ag_3	-0.009	5.445	0.907
$\text{Au}_6\text{Ag}_2\text{-I}$...	5.524	1.102
$\text{Au}_6\text{Ag}_2\text{-II}$	-0.132	5.753	0.000
Au_7Ag_1	0.013	5.869	0.193
Au_8	...	5.900	0.000

As well as the energetic analysis presented above, the charge separation and dielectric properties of these Au-Ag nanoalloy clusters are of fundamental interest. The first to explain the favourable mixing in small clusters of these elements³, and the second to inform possible future investigations with electric beam deflection experiments^{29–31}. In this study, Bader charge analysis was performed, and yielded results which are consistent with those reported in the literature.^{3,4} A significant charge transfer (of the order ± 0.3 elementary charges, see Figure S3) from silver to gold is observed. The charge transfer can be assigned to two influences: The minor effect is a negative charge accumulation on peripheral sites for all (even pure) clusters, as observed previously⁵², whilst the major effect can be attributed to the higher electronegativity of gold compared to silver.⁵³ Charge separation favours the formation of Au-Ag bonds, resulting in mixing of the elements; this conclusion is consistent with the observed mixing behaviour [Figure 5 (a)]. The static polarizability per atom ($\alpha/8$) and electric dipole moment (μ) can serve as probes for cluster structure when theoretical predictions are compared to experimental results from electric beam deflection experiments, one of the few methods enabling the investigations of small neutral clusters.^{29,30}

In Table I the results for the $\text{Au}_8\text{-M}\text{Ag}_M$ clusters are presented. The calculated values for $\alpha/8$ of Au_8 is in good agreement with the predictions of Assadollahzadeh *et al.*⁴⁶ using the B3PW91 functional (5.812 \AA^3). Zhao *et al.* computed a polarizability per atom value of 5.639 \AA^3 at the PW91P86/Lanl2DZ level of theory for Au_6Ag_2 .³⁵ Considering the fact that a valence only basis set without diffuse functions and a different exchange-correlation functional was used, the result is in acceptable agreement with the calculated value (5.753 \AA^3) reported here. On doping in Ag atoms, $\alpha/8$ reduces until the smallest value is reached for Au_4Ag_4 and it then increases again up to Ag_8 . The inverse behaviour is observed for $\Delta\epsilon$, which is also inversely related to $\alpha/8$.⁵⁴ Therefore, $\Delta\epsilon$ can be used to qualitatively explain the composition dependent behaviour of $\alpha/8$. The dipole moments are quite large due to the charge transfer between Au and Ag, contrary to the pure clusters (Table I). Therefore, the measurement of μ would enable the calculation of the charge distribution within the cluster, enabling experimental verification of the theoretically predicted charge separation; especially for Au_6Ag_2 , the planar 2D and the 3D structures have clearly distinguishable dipole moments (see Table I) and should be easily discriminated by experiment.

IV. CONCLUSION

We have shown, using the example of 8-atom Au-Ag clusters of all compositions, the applicability of the GA-DFT approach to search for the GM of small bimetallic particles. A transition from two to three dimensional structures is predicted between Au_6Ag_2 and Au_5Ag_3 . We investigated this transition by analysing the occupied orbitals close to the HOMO and deduced a strong influence of s-d and d-d hybridisation for the bimetallic nanoparticles. Furthermore, a general trend for gold to occupy peripheral sites is identified and rationalised in terms of significant charge transfer from Ag to Au, which also favours Ag-Au mixing and explains the increased stability of the T_d isomer of Au_4Ag_4 . Electronic polarizabilities and electric dipole moments are also calculated, revealing a strong dependence of the dipole moment on the composition and dimensionality of the particles, which should facilitate the understanding of future electric beam deflection studies. In the future, the work presented here will be extended to larger Au-Ag nanoalloys and other bimetallic species where the dependence of structure and chemical ordering on the composition will be investigated. Predictions made on the basis of empirical many-body potentials will be critically tested at the DFT level of theory and against experimental results, where available.

ACKNOWLEDGEMENTS

S.H. and R.S. acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft through Grant No. SCHA 885/10-1. S.H. is grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship. R.L.J. and A.J.L. acknowledge finan-

cial support from the EPSRC (UK) Grant EP/G070326/1 and COST Action MP0903: "Nanoalloys as Advanced materials: From Structure to Properties and Applications". A.J.L. acknowledges financial support from the EPSRC, (DTA Award Reference: EP/P504678/1) and the University of Birmingham.

- ¹Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang and J. Yuan, *Nature*, 2008, **451**, 46–48.
- ²B. C. Curley, R. L. Johnston, N. P. Young, Z. Y. Li, M. Di Vece, R. E. Palmer and A. L. Bleloch, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17846–17851.
- ³V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3120–3131.
- ⁴H. M. Lee, M. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeswar and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 9994–10005.
- ⁵G. F. Zhao and Z. Zeng, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 014303.
- ⁶D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111–5116.
- ⁷M. Saunders, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 621–626.
- ⁸B. Hartke, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9973–9976.
- ⁹R. L. Johnston, *Dalton Trans.*, 2003, 4193–4207.
- ¹⁰A. P. Sutton and J. Chen, *Phil. Mag. Lett.*, 1990, **61**, 139–146.
- ¹¹J. N. Murrell and R. E. Mottram, *Mol. Phys.*, 1990, **69**, 571–585.
- ¹²F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 22.
- ¹³R. Ferrando, A. Fortunelli and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 640–649.
- ¹⁴O. Kostko, B. Huber, M. Moseler and B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 043401.
- ¹⁵C. Rajesh and C. Majumder, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 244704.
- ¹⁶S. K. Lai, P. J. Hsu, K. L. Wu, W. K. Liu and M. Iwamatsu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 10715–10725.
- ¹⁷S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- ¹⁸D. Alamanova, V. G. Grigoryan and M. Springborg, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 12577–12587.
- ¹⁹E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón and L. C. Balbás, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 165403.
- ²⁰R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845–910.
- ²¹W. Bente, N. Nilius, N. Ernst and H.-J. Freund, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 045403.
- ²²I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5830–5833.
- ²³D. T. Tran and R. L. Johnston, *Proc. R. Soc. A*, 2011, **467**, 2004–2019.
- ²⁴W. Huang, R. Pal, L.-M. Wang, X. C. Zeng and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 054305.
- ²⁵E. Aprà, R. Ferrando and A. Fortunelli, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 205414.
- ²⁶G. Barcaro and A. Fortunelli, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11384–11389.
- ²⁷G. Barcaro and A. Fortunelli, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 37–47.
- ²⁸P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussi, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502–395520.
- ²⁹S. Schäfer and R. Schäfer, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 205211.
- ³⁰S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- ³¹J. Bowlan, A. Liang and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 043401.
- ³²M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe and M. M. Kappes, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 393–406.
- ³³D. M. Popolan, M. Noessler, R. Mitric, T. M. Bernhardt and V. Bonacic-Koutecky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7865–7873.
- ³⁴S. Zhao, Y. Ren, Y. Ren, J. Wang and W. Yin, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4917–4923.
- ³⁵Y.-R. Zhao, X.-Y. Kuang, B.-B. Zheng, Y.-F. Li and S.-J. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 569–576.
- ³⁶A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 1227.

- ³⁷D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 8412.
- ³⁸S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 1738.
- ³⁹J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- ⁴⁰D. M. Deaven and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**, 288.
- ⁴¹<http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.
- ⁴²W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084204.
- ⁴³M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. Windus and W. de Jong, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477–1489.
- ⁴⁴D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg and H. Stoll, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227–244.
- ⁴⁵K. A. Peterson and C. Puzzarini, *Theo. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 283–296.
- ⁴⁶B. Assadollahzadeh and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064306.
- ⁴⁷V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret and R. Mitrić, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10450–10460.
- ⁴⁸L. Ferrighi, B. Hammer and G. K. H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10605–10609.
- ⁴⁹M. Mantina, R. Valero and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064706.
- ⁵⁰H. Häkkinen, M. Moseler and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 033401.
- ⁵¹R. Ferrando, A. Fortunelli and G. Rossi, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 085449.
- ⁵²F. Chen and R. L. Johnston, *Acta Materialia*, 2008, **56**, 2374–2380.
- ⁵³L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, G. Barcaro and A. Fortunelli, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134517.
- ⁵⁴K. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters*, World Scientific, Singapore, 1997.

Note: Gas phase structures of bare Si₈ and Si₁₁ clusters from molecular beam electric deflection experiments

D. A. Götz,¹ S. Heiles,¹ R. L. Johnston,² and R. Schäfer¹

¹Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany

²School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom

(Dated: 5 July 2012)

Neutral silicon clusters have attracted much attention recently due to their possible applications in nano electronics. They have been subject to various experimental and theoretical investigations.^{1–3} Most recently silicon cluster with 6-10 and 15 atoms have been characterized by Haertelt *et al.* applying different IR techniques to xenon tagged and bare silicon clusters.⁴ This study has inspired the electric molecular beam deflection experiments of silicon clusters presented here. We confirm independently the proposed structure for Si₈ and make a suggestion for the yet unknown structure of Si₁₁.

The experimental setup is reported in detail elsewhere and we give only a brief description here.⁵ Silicon clusters are produced in a laser vaporization source. They are cooled by a helium pulse and expanded through a cryogenic nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 35$ K) into a high vacuum chamber where a molecular beam is formed. It passes two collimators and enters an electric two wire field unit. A cluster in a defined quantum state experiences a deflecting force which is proportional to the permanent dipole moment μ and the induced dipole moment which itself is proportional to the polarizability α .⁶ Beyond the field the cluster passes a moveable narrow slit, is ionized and detected mass-selectively by a time-of-flight mass spectrometer. Cluster intensities are measured depending on the slit position p and the electric field. The recorded beam profiles contain information on dielectric properties of the clusters. Thereby beam broadening can be interpreted as a measure of the permanent dipole moment and beam shift as measure of the polarizability, if an adiabatic entry of the cluster into the field is assumed.⁶

In order to evaluate the experimentally determined beam profiles in a quantitative manner and to discover which isomers are present, geometric structures and dielectric properties of the possible cluster isomers must be available. For this purpose quantum chemical calculations are necessary. Silicon cluster structures were found using a Genetic Algorithm (GA) combined with the Quantum Espresso Density Functional Theory package employing a 35 Ry energy cutoff and PBE functional.^{7,8} Lowest lying structures were re-optimized at the MP2/6-311G** level of theory using the NWChem v6.0 programm package.⁹ Electric dipole moments, polarizabilities and relative energies were calculated using the CCSD(T)/6-311G** approach. All calculations were carried out on the University of Birmingham's BlueBEAR high performance computer.¹⁰ If the clusters can be treated as rigid, deflected beam profiles can be simulated by convolution of the undeflected profile with the dipole orientation distribution. The latter can be obtained from a Molecular Dynamics simulation using dipole moments and polarizability predicted from

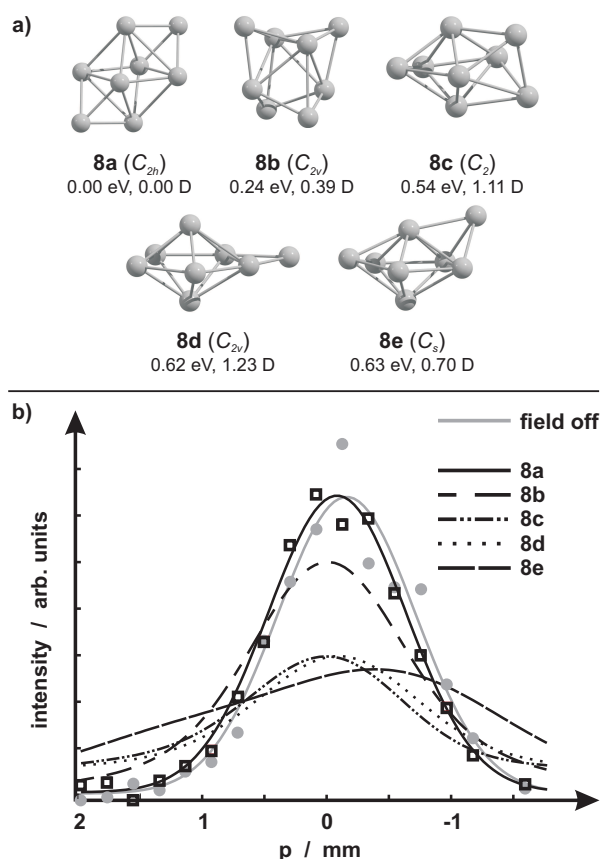


FIG. 1. **a)** Structures, relative energies and dipole moments for silicon octamers. **b)** Experimental data points for Si₈ with (squares) and without field (dots) at $T_{\text{rot}} = 30$ K and 15 kV deflection voltage. The data without field is fitted with a Gauss curve (bold grey), all the other curves represent simulated beam profiles for isomers depicted in a).

theory (see Ref. 6 for a detailed description). The rotational temperature T_{rot} is the only free simulation parameter and is set to 30 K.¹¹ This indicates inefficient rotational cooling compared to previous results for other group 14 clusters but is in accordance with measured cluster velocities at different nozzle temperatures.⁶ The quantitative interpretation of the beam profile allows the determination of the body-fixed dipole moment which is closely related to the geometric structure of the cluster isomer present in experiment.

Typical beam profiles for Si₈ and Si₁₁ with and without electrical field at 35 K are shown in Figure 1 and 2. The

black lines indicate the simulation results for the depicted structures. The deflection behaviour of Si_8 and Si_{11} differ fundamentally. We observe only a slight shift of the beam profile for Si_8 , but a significant shift and broadening for Si_{11} . Therefore, these results indicate a gas-phase structure without and with permanent dipole moment for Si_8 and Si_{11} , respectively. Additionally, experiments at 50, 100 and 300 K nozzle temperature were carried out. Beam deflection profiles at 50 and 100 K (not shown) can be interpreted in the rigid rotor model, hence there is no influence of vibrational modes on the deflection behavior in this temperature range. At 300 K we observe a slight shift for Si_8 and a significantly enhanced shift for Si_{11} (no broadening). Since the permanent dipole moment orients along the field axis for hot clusters it contributes to the total polarizability in a significant manner.¹² These results are in agreement with the 35 K measurements presented here.

From the GA we found a distorted bicapped octahedron with C_{2h} symmetry **8a** to be the lowest lying isomer of Si_8 . This structure does not feature a permanent dipole moment due to symmetry and was also identified by Haertelt *et al.* from IR multiphoton dissociation spectroscopy of $\text{Si}_8\text{-Xe}$ clusters.⁴ The simulated beam profile and experimental data are in very good agreement ($\chi^2 = 0.03$, where χ^2 is the least-square measure). The next low lying structures from our GA run are shown in Figure 1 (**8b-e**). These structures yield χ^2 values ranging from 0.23 to 1.43 for the simulated deflection profiles. All higher lying structures have a permanent dipole moment. Since no beam profile broadening is observed, this clearly indicates that **8a** is the gas-phase structure present in this experiment.

Whereas the structure assignment is clear for Si_8 , it remains ambiguous for Si_{11} . We find four isomers to be very close in energy and dipole moments between 1.0 and 1.5 D. The simulated deflection profile which fits the experimental data best ($\chi^2 = 0.18$) belongs to a distorted tricapped quadratic antiprism with C_S symmetry (**11a**, see Figure 2). We find another tricapped quadratic antiprism with C_S symmetry to be 0.02 eV lower in energy than **11a**, which was not found by Zhu *et al.*³ (**11d**). However, this isomer describes the experimental data points worse than **11a** ($\chi^2 = 0.44$). Additionally isomers **11b** and **11c** are found by the GA, but due to their large dipole moments they are in poor agreement with the experimental data ($\chi^2 = 0.72$ and 1.11). Our experimental results indicate **11a** to be the gas-phase structure of Si_{11} , even if it is not the ground state structure at the employed level of theory. One possible explanation is a kinetical stabilization of **11a** over **11d**, which must be originated in the growing mechanism of silicon clusters. We recognize that **11a** might become the lowest lying structure at a higher level of theory or by incooperation of the vibrational entropy at finite temperatures (incooperation of the zero-point vibrational energies at the MP2/6-311G** level of theory does not change the energy ordering). A higher level of theory can also change the dipole moments significantly and hence the beam deflection profile simulation. Simulations with T_{rot} values up to 50 K have shown, that the beam profile of **11d** can describe the experimental data as well (this is not possible for **11b**

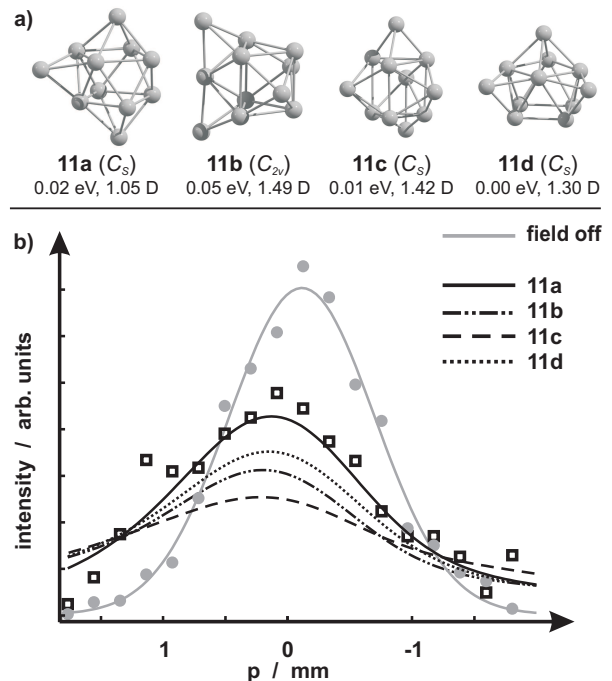


FIG. 2. **a)** Structures, relative energies and dipole moments for silicon undecamers. **b)** Experimental data points for Si_{11} with (squares) and without field (dots) at $T_{\text{rot}} = 30$ K and 15 kV deflection voltage. The data without field is fitted with a Gauss curve (bold grey) as guide to the eye, all the other curves represent simulated beam profiles for isomers depicted in a).

and **11c** due to their high dipole moment). However, such a high rotational temperature seems unlikely with respect to the nozzle temperature and results from former experiments. Therefore, isomer **11a** is the favourable gas-phase structure for Si_{11} even if we cannot entirely rule out **11d**. To verify our proposed structure, further theoretical and experimental (e.g. IR spectroscopy) investigations are required.

¹E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, and W. L. Brown, *Nature* **366**, 42 (1993).

²M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213003 (2003).

³X. Zhu and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **118**, 3558 (2003).

⁴M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, and A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).

⁵S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).

⁶S. Heiles, S. Schäfer, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).

⁷P. Giannozzi and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).

⁸S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).

⁹M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. V. Dam, D. Wang, J. Nieplocha, T. W. E. Apra, and W. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).

¹⁰<http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.

¹¹Simulations for all isomers with T_{rot} from 5 to 50 K were carried out. We found the best agreement between theory and experiment at $T_{\text{rot}} = 30$ K and do not observe changes in the simulation results for $T_{\text{rot}} > 50$ K, hence we estimate $T_{\text{rot}} = 30^{+20}_{-5}$ K.

¹²A. Carrera, M. Mobbili, and E. Marceca, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2711 (2009).

Nine-atom tin-bismuth clusters: Mimicking excess electrons by element substitution

S. Heiles,¹ K. Hofmann,¹ R. L. Johnston,² and R. Schäfer¹

¹*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 18 u. 20, 64287 Darmstadt, Germany*

²*School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, U.K.*

(Dated: 5 July 2012)

Keywords: Zintl anions, Doping, Density functional calculations, Mass spectrometry, Electric beam deflection

Since the pioneering work of Zintl and coworkers^{1,2} research efforts in recent decades have resulted in the identification of novel polyions and polyanionic networks with unexpected chemical bonding arrangements and geometrical structures.^{3,4} Especially, the concept that elements can be used interchangeably as long as the valence electron count is conserved allowed the synthesis of various compounds with nearly unchanged geometric structure.^{5–7} Classical examples which underpin the applicability of this idea can be found in the chemistry of the polyphosphanes.^{8,9} But exceptions are known which enabled the synthesis of bi- and trimetallic compounds with so far unknown topologies.^{10–12} Nine-atom polyanions of group 14 elements are the prototypical example for these Zintl ions which are known in various oxidation states, with different counter ions and just recently with different composition.^{5–7,13,14} The discovery of stannaspherenes¹⁵ and plumbaspherenes^{16,17} unambiguously illustrated that concepts borrowed from Zintl chemistry can be applied to gas phase clusters. For example Castleman Jr. and coworkers highlighted the applicability of the element substitution concept for gas phase clusters.^{18,19} These newly found main group element clusters on the other hand, triggered the identification of novel Zintl ions with encapsulated transition metal atoms.^{20,21} This synergetic research has led to a better understanding of the chemical bonding for clusters in the gas and condensed phase.^{3,4,14–21} Most recently bimetallic nine atomic

anions ($\text{Ge}_7\text{Sb}_2^{2-}$) were synthesized and characterized in solution and it was shown that these clusters are structural analogues of the pure germanium polyanion.⁷ Following and extending this idea we report here experimental and theoretical evidence that neutral nine-atom clusters formed by tin and bismuth mimic the electronic and geometrical structure of corresponding tin (poly)anions. These findings illustrate the possibility of synthesizing neutral Zintl analogues in which the required electron count is achieved by element substitution and not by excess electrons.

The Sn-Bi clusters were produced in a laser vaporization source and characterized by measuring the dielectric properties (see Experimental Section and Supporting Information).²² For this purpose the molecular beam profile of cold, neutral clusters are recorded in the absence and presence of an applied inhomogeneous electric field. In Figure 1 the experimental beam profiles for nine-atom $\text{Sn}_{n-x}\text{Bi}_x$ ($n; x = 0 - 3$) are shown. Molecular deflection experiments are sensitive to two properties of the clusters. One is the polarizability (α) and the other is the permanent electric dipole moment (μ). The first is responsible for a single sided deflection (deflections towards higher field strength) and the second causes a broadening of the profile. As seen in Figure 1 both effects are observed for Sn_9 , Sn_8Bi_1 and Sn_7Bi_2 . Therefore, all of these clusters must possess a permanent electric dipole moment, even though μ of Sn_9 is small, excluding the possibility of a structure with a center of symmetry. Contrary to these experimental findings is the electric beam profile for Sn_6Bi_3 showing a single sided deflection which is only possible if a center of symmetry is present.

In order to understand the experimental findings and gain more information of the structures and bonding in the $\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x$ clusters we performed extensive theoretical calculations (see Experimental Section). The ground-state (GS) structures of $\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x$ are depicted in Figure 2. For Sn_9 a bicapped pentagonal bipyramid (Figure 2 a) is found whereas all bismuth doped clusters can be characterized as (slightly distorted) tricapped trigonal prisms (Figure 2 b,c,d), analogue to the tin (poly)anions (Figure 2 f,g,h). These predicted GS structures immediately enable a qualitative understanding of the experimental findings. Pure Sn_9 with C_{2v} symmetry, and the C_1 and C_2 symmetric Sn_8Bi_1 and Sn_7Bi_2 , for which the dopant atoms are placed within the trigonal prism, exhibit a finite dipole moment and consequently beam broadening is observed for these structures. For Sn_6Bi_3 the lowest lying isomer is of D_{3h} symmetry as the dopant atoms are placed

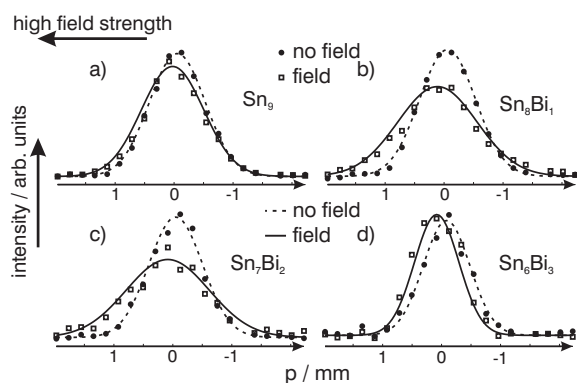


FIG. 1. Experimental electric beam profiles of (a) Sn_9 (15 kV), (b) Sn_8Bi_1 (15 kV), (c) Sn_7Bi_2 (15 kV) and (d) Sn_6Bi_3 (25 kV) at a nozzle temperature of 33 K. Squares and dots represent the experimental data points, the curves are best Gaussian fits and are used as guides to the eye.

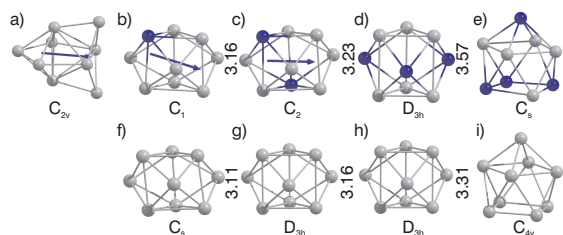


FIG. 2. Calculated ground-state (GS) structures of (a) Sn_9 , (b) Sn_8Bi_1 , (c) Sn_7Bi_2 , (d) Sn_6Bi_3 and (e) Sn_5Bi_4 (Bi [blue] and Sn [grey]) with corresponding point groups, compared to (f) Sn_9^{3-} , (g) Sn_9^{2-} , (h) Sn_9^{4-} and Sn_9^{5-} (from ref.¹³). Blue arrows indicate the electric dipole moment, numbers give the largest bond length in Å along the (pseudo) C_3 axis for (b,c,d,f,g,h).

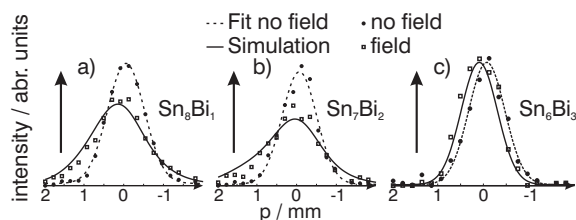


FIG. 3. (a,b,c) Simulation results for the GS structures using a rotational temperature of 6 K for the beam profiles shown in Figure 1.

on each square face of the trigonal prism. By symmetry this structure does not possess a dipole moment, which is in excellent agreement with experiment. Additionally, we have theoretically investigated Sn_5Bi_4 and compared its structure to the crystal structure of Sn_9^{4-13} (Figure 2 e,i). Though experimental data is unavailable for this cluster, due to the limited resolution of the mass spectrometer, the structure of the cluster is closely related to a singly capped square antiprism (C_s) as expected for $2n + 4$ valence electrons in agreement with the structure of Sn_9^{4-} . This theoretical finding underpins our conclusions for $\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0 - 3$).

A quantitative comparison of theoretical and experimental findings is possible if the rotational dynamics of the rigid clusters are simulated in the electric field (see Supporting Information).^{23,24} The results of the simulations for the bismuth doped species are depicted in Figure 3 (see Supporting Information for Sn_9). In Figure 3 (a,b,c) the simulated beam profiles for the GS structures of Figure 2 (b,c,d) are compared to experiment. Excellent agreement is observed between the simulated curves and experimental data points. We also investigated the behavior of high energy isomers in the electric field but simulations for the GS structures agree best with the experimental results (see Supporting Information). Consequently, quantum chemical calculations and experimental measurements give evidence that the structural motif of a nine-atom cluster changes upon bismuth doping and adopts structures closely related to the corresponding tin (poly)anions.

In order to further understand this similarity the nuclear independent chemical shift (NICS)²⁵ value at the cluster center was calculated and compared to corresponding values for

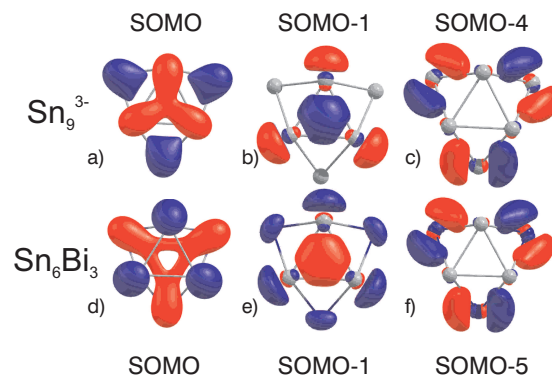


FIG. 4. SOMO and some MOs relative to the SOMO for (a,b,c) Sn_9^{3-} and (d,e,f) Sn_6Bi_3 . View along the C_3 axis.

tin (poly)anions. The NICS value which characterizes electron delocalization and is therefore used as a measure for aromaticity qualitatively agree for the tin (poly)anions and neutral bimetallic clusters (see Supporting Information) indicating a closely related type of chemical bonding. Indeed the molecular orbitals (MOs) for the mono- and bimetallic clusters are very similar, even if the symmetry is lowered by elemental substitution. An example is shown in Figure 4 where several occupied MOs and the singly occupied MO (SOMO) for Sn_9^{3-} and Sn_6Bi_3 are compared (e.g. SOMO-4 is the fourth MO energetically below the SOMO). The close connection between the different orbitals is obvious (see Supporting Information for all orbitals). For example SOMO-1 for Sn_9^{3-} (Figure 4 b) and Sn_6Bi_3 (Figure 4 e) are identical except the higher contribution of the bismuth orbitals changes the peripheral appearance of the MO. A similar situation is found for the orbitals in Figure 4 (c,f). In the case of the SOMO of the clusters (Figure 4 a,d) different valence p_z orbital contributions result in anti-bonding orbital character parallel to the C_3 axis and hence, an elongation along this axis compared to Sn_9^{2-} (see Figure 2) but differing orbital shapes.²⁶

The growing interest in Zintl ions as the starting point for the bottom-up synthesis of novel materials^{4,27} requires a broad range of well characterized soluble clusters. The work of Sevov and coworkers⁷ has shown that soluble bimetallic clusters can be synthesized, increasing the flexibility of the available starting materials. Our results suggest that this concept can be extended so that clusters with low or in our case no excess electrons can still be described by concepts of Zintl chemistry. In particular, for the Sn-Bi system for which only solid solutions are known, soluble bimetallic clusters could be used to synthesize a metastable phase with defined stoichiometry and structure. A first step towards these materials would be the isolation of ligand protected neutral bimetallic clusters, in order to avoid cluster aggregation. As discussed above the chemical bonding in the bimetallic clusters is very similar to the (poly)ions and element substitution can be seen as introducing excess electrons in the cluster skeleton. Bimetallic clusters with decreased or zero charge could enable the synthesize of new materials which have not been accessible so far.

EXPERIMENTAL SECTION

Cluster generation, mass spectrometry and electric deflection experiments: All experiments were carried out on a previously described molecular beam apparatus equipped with a laser vaporization source.²² The bimetallic target rods were synthesized by melting the two elements (Sn 99.99% Alfa-Aesar; Bi 99.997% GoodFellow) in a quartz tube at 520 K. The metal melt was carefully homogenized for several minutes and subsequently cooled rapidly to room temperature (less than 5 min) in order to produce homogeneous, polycrystalline sample rods. The bimetallic clusters are produced by a laser vaporization source using harmonic output (1064 nm) of a Nd:YAG laser. The laser induced plasma is cooled in a high pressure helium atmosphere in which monometallic Sn_n and bimetallic $\text{Sn}_{n-x}\text{Bi}_x$ clusters are formed. In order to produce mainly mixed clusters with a small number of bismuth atoms only a small quantity (16% mass content) of Bi was used in the target material (typically only 1–3 dopants). After generation, the clusters are expanded in the high vacuum apparatus and pass a shutter unit which measures the cluster velocity as well as the electric deflection unit which was calibrated using the Ba atom.²² Subsequently the molecular beam passes a movable slit, is ionized by a F_2 -Excimer-Laser (~ 7.9 eV) and detected in a time-of-flight mass spectrometer. Therefore, the dielectric properties are recorded mass selectively. Sn_n contamination of $\text{Sn}_{n-x}\text{Bi}_x$ clusters can be regarded as only a minor effect because the obtained data was compared with the known beam profiles of pure Sn_n clusters (see Supporting Information).²⁸ The absolute error of the experiment is 8% due to calibration. The relative experimental uncertainty is 2–3% due to the velocity measurement and the mass peak intensity can vary by $\sim 10\%$.

Calculations: An extensive unbiased search of the bimetallic clusters²⁹ was performed with a newly implemented genetic algorithm program^{30,31} coupled to the QuantumEspresso v4.2.1 package.³² The lowest lying isomers and the localized GS of Sn_9 ²⁸ were optimized and a frequency analysis was performed (confirming true minima) at the B3LYP³³/aug-cc-pVTZ-PP³⁴ (in addition to the corresponding scalar relativistic effective core potential³⁵) level of theory using NWChem v6.0.³⁶ The effect of the spin-orbit coupling was checked by performing SO-DFT calculations in NWChem v6.0 at the same level of theory. For $\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-3$) the α , μ and NICS values at the center of the cluster for the optimized structures were calculated using Gaussian03.³⁷ Similar optimizations (NWChem v6.0) and NICS calculations (Gaussian03) were performed for the tin (poly)anions (see Supporting Information). All computations and simulations were performed on the University of Birmingham's BlueBEAR high performance computer.³⁸

ACKNOWLEDGMENTS

S.H. and R.S. acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft through Grant No.

SCHA 885/10-1. S.H. is grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship. R.L.J. acknowledges financial support from the EPSRC (UK) Grant EP/G070326/1 and COST Action MP0903: "Nanoalloys as Advanced Materials: From Structure to Properties and Applications".

- ¹E. Zintl, J. Goubeau, and W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **154**, 1 (1931).
- ²E. Zintl and W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* **16**, 183 (1932).
- ³J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 670 (2000).
- ⁴S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, and T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3630 (2011).
- ⁵W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, and P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **25**, 1535 (1986).
- ⁶M. Waibel, C. B. Benda, B. Wahl, and T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **17**, 12928 (2011).
- ⁷M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, and S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6560 (2011).
- ⁸H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 33 (1981).
- ⁹M. Baudler and K. Glinka, *Chem. Rev.* **93**, 1623 (1993).
- ¹⁰F. Lips, R. Clérac, and S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 960 (2011).
- ¹¹F. Lips, R. Clérac, and S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14168 (2011).
- ¹²F. Lips, M. Hotyńska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, and S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1181 (2011).
- ¹³N. Korber and A. Fleischmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 383 (2001).
- ¹⁴T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **215**, 347 (2001).
- ¹⁵L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, and L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8390 (2006).
- ¹⁶S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. v. R. Schleyer, and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163401 (2004).
- ¹⁷S. Schäfer and R. Schäfer, *ChemPhysChem* **9**, 1925 (2008).
- ¹⁸U. Gupta, A. C. Reber, P. A. Clayborne, J. J. Melko, S. N. Khanna, and A. W. Castleman, Jr., *Inorg. Chem.* **47**, 10953 (2008).
- ¹⁹P. A. Clayborne, U. Gupta, A. C. Reber, J. J. Melko, S. N. Khanna, and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **133**, 134302 (2010).
- ²⁰Z.-M. Sun, H. Xiao, J. Li, and L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9560 (2007).
- ²¹J.-Q. Wang, S. Stegmaier, and T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1998 (2009).
- ²²S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- ²³S. Heiles, S. Schäfer, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).
- ²⁴P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer, and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).
- ²⁵Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, and P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **105**, 3842 (2005).
- ²⁶R. L. Johnston and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 647 (1987).
- ²⁷A. J. Karttunen, T. F. Fässler, M. Linnolahti, and T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **11**, 1944 (2010).
- ²⁸S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312 (2008).
- ²⁹R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
- ³⁰S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- ³¹R. L. Johnston, *Dalton Trans.*, 4193 (2003).
- ³²P. Giannozzi and *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- ³³A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ³⁴K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- ³⁵B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- ³⁶M. Valiev and *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).
- ³⁷M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ³⁸[Http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear](http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear). Accessed on April 12th, 2012.

Mass spectrometry and beam deflection studies of tin-lead nanoalloy clusters

S. Heiles,^{1, a)} S. Schäfer,¹ and R. Schäfer¹

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany

(Dated: 5 July 2012)

Photo-ionization mass spectrometry and electric beam deflection experiments were used to study isolated Sn_MPb_N clusters ($7 \leq N + M \leq 13$ for tin rich clusters, $7 \leq N + M \leq 15$ for lead rich clusters) in a molecular beam apparatus. The observed mass spectra reveal a broad abundance distribution of the bimetallic clusters in which all possible cluster compositions can be identified within the investigated size ranges. Comparison of the relative cluster intensities between pure tin or lead clusters (Sn_{N+M} and Pb_{N+M}) and mixed Sn_MPb_N clusters indicate quite similar relative abundance distributions which can be smoothly shifted from one to the other extreme by changing the composition. The mass spectroscopic findings could be explained by assuming a substitution "alloy" formation in the Sn_MPb_N cluster system. In combination, the dielectric properties were determined by passing the bimetallic clusters through an inhomogeneous electric field. The observed polarizabilities are significantly increased for most of the bimetallic clusters. This can be explained in an adiabatic polarization model by the presence of permanent electric dipole moments. These observations demonstrate how the electronic properties are not only crucially influenced by the cluster size but also by the composition of this nanoalloy model system. In addition to the enhanced polarizability, most of the measured beam profiles for tin rich clusters show detectable beam broadenings due to the permanent dipole moments in contrast to lead rich clusters, which possess considerable smaller dipole moments. Molecular dynamic simulations of the measured beam profile for Sn_6Pb_1 taking theoretically calculated isomeric structures and dipole moments into account yields no completely satisfying outcome. Therefore we discuss possible reasons for the discrepancy between experimental and theoretical results.

Keywords: nanoalloy, tin, lead, molecular beams, mass spectrometry

I. INTRODUCTION

Nanoalloy clusters have received much attention recently, because the physical properties of these nanosized systems can be varied by size and composition. This is not only due to the potential applications of small bimetallic clusters in electronics, optics, catalysis and as storage media¹ but the bimetallic clusters are also of general interest, since the understanding of the electronic and geometric structure of these systems is crucial in nanoscience. However, up to now there are only a few experimental examples which demonstrate how the optical,² magnetic³ and catalytic⁴ behaviour changes with size and composition. Besides these promising results a clear correlation between size and composition of the bimetallic clusters and the observed behaviour is still lacking. This is due to the high complexity of the studied systems, because not only the chemical composition but also the spatial distribution of the different atoms can have great impact on the observed properties.⁵ Furthermore the electronic and geometric structure of clusters are not only influenced by intrinsic effects but also depend on solvent/ligand⁶ molecules or the support material.⁷ It is therefore reasonable to minimize the complexity by studying nanoalloys in the gas phase to separate the intrinsic properties of the bimetallic clusters from environmental effects. This additionally enables a simplified theoretical approach to discuss the experimental findings. Following this procedure the stability of gas phase alloy clusters has been

investigated by Lievens *et al.*^{8–10} using mass spectrometry in combination with quantum chemistry identifying bimetallic clusters with enhanced stability, i.e. "magic numbers" of mixed clusters. In addition photoelectron spectroscopy (PES) was used to study the electronic structure of bimetallic clusters¹¹ and when combined with electron diffraction can be used as a probe for the geometric structure.¹² While Korytsky *et al.* measured the ionization potentials of Co_NMn_M clusters¹³ to correlate these to the observed reactivities, Neumaier *et al.* studied CO adsorption and dissociation kinetics of the system Ag_MAu_N^+ to extract structural information by combining the experimental results with density functional theory (DFT) calculations.¹⁴ Further studies with drift mobility measurements¹⁵ were used to obtain structural information by comparing calculated and experimental cross sections of Ag_MAu_N^+ clusters. By using a Free Electron Laser Fielicke *et al.* were able to obtain geometric structures of bimetallic clusters with the help of infrared multiple photon dissociation (IR-MPD) experiments in combination with DFT calculations.^{16,17} The magnetic properties of nanoalloy model systems can be studied in Stern-Gerlach experiments. For Co_NMn_N ¹⁸ the magnetic moment of cobalt can be enhanced when the pure cluster is doped with Mn atoms in contrast to the bulk alloy while for MnSn_N ¹⁹ clusters the non magnetic component strongly influences the magnetization dynamics. In analogy to magnetic deflection experiments it is possible to measure the dielectric response of a cluster beam in an inhomogeneous electric field. For pure clusters the observed polarizabilities and electric dipole moments can be used as a probe for the electronic^{20,21} and geometric²² structure, but also to reveal temperature induced dynamics.^{23–26} Another ap-

^{a)}Electronic mail: heiles@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

proach to probe the structure of bimetallic clusters was used by Waldschmidt *et al.*, who were able to obtain informations concerning the energetics by comparing surface induced dissociation (SID) spectra of Sn_MPb^+ and SnPb_N^+ clusters with theoretical predictions.²⁷

In the present paper we studied Sn_MPb_N clusters using time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS) and electric beam deflection experiments. Since a mixture of these components shows a miscibility gap in the bulk material, it is instructive to study the composition of the tin-lead alloy clusters with the help of TOF-MS. Using electric beam deflection experiments a clear discrimination between tin rich and lead rich alloy clusters will be possible. The observed polarizabilities of the bimetallic species will be interpreted within an adiabatic polarization model and the measured beam profiles will be discussed by numerically solving the Euler equations taking DFT calculations into account.

II. EXPERIMENTAL METHODS

The molecular beam apparatus used in the experiments is described elsewhere²⁸ and therefore only reported briefly. In order to generate bimetallic clusters, it was necessary to produce a mixed vaporization target to study Sn_MPb_N clusters in the gas phase. Therefore two mixed tin-lead rods were synthesized, the first containing 24 at.% Sn (rod 1: 22.5 g Pb and 4.0 g Sn) and the second 81 at.% Sn (rod 2: 5.2 g Pb and 12.4 g Sn). In an evacuated quartz tube the two metals (Sn 99.99 %, Alfa-Aesar; Pb 99.95 %, GoodFellow) were molten, carefully mixed and then rapidly cooled down (faster than 5 min) to produce a polycrystalline rod. After trimming the two rods to the required diameter they could be used as vaporization targets. The bimetallic clusters are then produced by a laser vaporization source. A plasma is formed by irradiating pulsed light (1064 nm) of a Nd:YAG (yttrium aluminum garnet) laser on a composite tin-lead rod. The plasma is cooled down by injection of a helium pulse whereby it condenses to form mixed tin-lead clusters. The helium-cluster mixture is then expanded through a nozzle into a high vacuum apparatus, thereby forming a supersonic beam of Sn_MPb_N clusters. In order to control the supersonic beam expansion the leading 25 mm of the 61 mm long nozzle (2 mm diameter) can be cooled with the help of a helium refrigerator to 40 K. By reducing the nozzle temperature the kinetic energy of the clusters in the molecular beam is lowered, in addition to the fact that a cooling of the internal degrees of freedom of the clusters occurs. In the present work, experiments were performed with a nozzle temperature of 50 K. After the supersonic expansion a double skimmer narrows the beam diameter before passing a home-made chopper for measuring the cluster velocities²⁹. Behind two collimators, the molecular beam reaches the inhomogeneous electric "two-wire" field, which is oriented perpendicular to the molecular beam axis.³⁰ The distance between the two electrodes is 1.5 mm and the maximum value of the electric field, which could be generated, is 2×10^7 V/m at an applied deflection voltage U of 30 kV. After passing a field free drift region (about 1200 mm) the alloy clusters pass a moveable slit

having a width of 400 μm and are subsequently ionized by a low fluence excimer laser (7.89 eV). The ionized clusters enter a TOF-MS, are deflected perpendicular to the molecular beam axis and are detected in an Even-cup. By repeating this procedure for different slit positions p the molecular beam profiles can be obtained. The mass spectra can be extracted from the deflection experiment raw data.

In order to quantify the measured electric dipole moments and polarizabilities, the known polarizability of the Ba atom was used as calibration of the apparatus.^{28,31} Therefore the reported dielectric properties have an absolute uncertainty of about 8%. The uncertainties arising from the velocity and deflection measurements are indicated by errorbars.

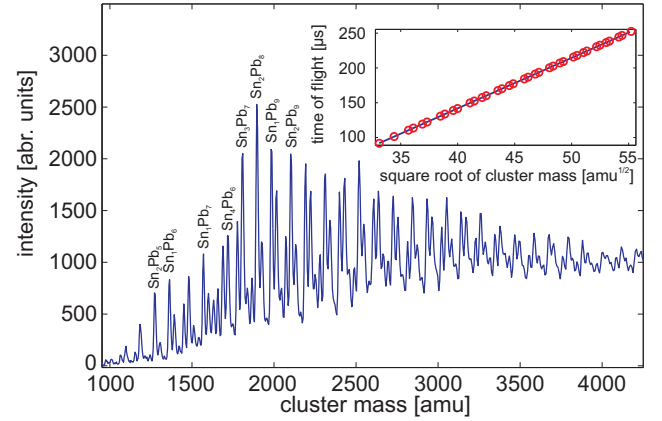


FIG. 1. TOF mass spectrum of Sn_MPb_N clusters. The bimetallic clusters were obtained by vaporizing a mixed Sn/Pb target containing 24 at.% Sn (rod 1). The conversion of the detected TOF into the cluster mass was done by the calibration function shown in the inset. A few peaks are labeled with the corresponding cluster composition.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Mass spectrometry

Fig. 1 shows a typical mass spectrum obtained for the bimetallic Sn_MPb_N clusters using a lead rich rod for laser vaporization. The assignment of the different peaks was done by creating a calibration function (Fig. 1, inset). The calibration function has been adapted by the well known flight times of the atoms and the pure tin and lead clusters. Since the TOF is proportional to the square root of the cluster mass (only single charged clusters are assumed throughout this paper) it is possible to assign the mass peaks of the mixed clusters. But due to the broad isotope distribution of tin and the fact that seven tin atoms differ by only 2 amu in mass from 4 lead atoms a few bimetallic clusters coincide with pure Sn_{N+M} , Pb_{N+M} or other Sn_MPb_N cluster sizes. For a further mass peak assignment the beam deflection profiles were additionally used. Since the dielectric response of the pure Sn_{N+M} ³² and Pb_{N+M} ³³ clusters is well known it is possible to use the deflection information as a probe for different cluster species.

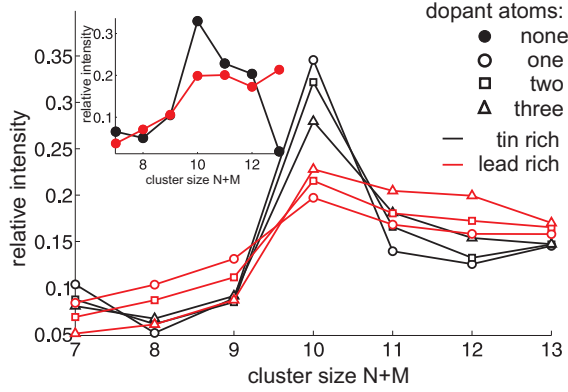


FIG. 2. Relative abundance distribution for Sn_MPb_N clusters with $7 \leq N + M \leq 13$ atoms. In the inset the relative abundance distribution of pure Sn_{N+M} and Pb_{N+M} clusters is shown. Connecting lines are used as a guide to the eye.

Due to the remarkable difference between the obtained beam profiles of the bimetallic (following section) and pure clusters for many cluster sizes, mainly in the high voltage regime, at least a discrimination between pure and mixed clusters is possible. This approach can not completely rule out the presence of more than one cluster composition but shows that the fraction of other species is too small to significantly contribute to the measured molecular beam profiles. Therefore it is legitimate to assume a minor contribution to the observed peak intensity. A discrimination between two mixed cluster species (no peaks with more than two coinciding masses were analysed) was done by comparing the beam deflection profiles obtained from rod 1 and rod 2. First the beam profiles of the peaks corresponding to the same mass, obtained from the two different rods, were computed. If the profiles can be discriminated two different mixed cluster species have to be responsible. Therefore the profile obtained from rod 1 was assigned to the possible lead rich and from rod 2 to the possible tin rich cluster composition (for an example see Fig. S1 in the supporting material). The described procedures enabled a mass peak assignment for Sn_MPb_N clusters with $7 \leq N + M \leq 13$ (tin rich) and $7 \leq N + M \leq 15$ (lead rich) atoms. The most obvious finding for Sn_MPb_N clusters is that every possible composition of the bimetallic clusters can be identified within the mentioned size range. But this mass spectroscopic result gives no information about the spatial distribution of the atoms in the clusters, i.e. the "miscibility" of the two components is still unclear. In order to be able to extract more information from the recorded mass spectra we analysed the relative intensities $I_i / \sum I_j$ of Sn_MPb_N clusters possessing $7 \leq N + M \leq 13$ atoms, whereby $\sum I_j$ is the sum over all cluster intensities with the same number of dopant atoms, also including the specific cluster intensity I_i . The results are given in Fig. 2. One has to keep in mind that for charged clusters the intensities of the mass spectra combined with quantum chemical calculation can often be correlated to the overall stability of the gas phase species.¹⁰ However in the case of neutral clusters the abundance distribution is influenced by the ionization process,³⁴ as well, and does not necessarily reflect the stabil-

ity and thereby the occurrence of the neutral clusters in the molecular beam. But a comparison of pure and mixed clusters under the same experimental conditions can reveal possible similarities or differences between mixed Sn_MPb_N and pure Sn_{N+M} or Pb_{N+M} clusters. The relative intensities of the pure clusters are given in the inset of Fig. 2. Comparing these intensity profiles with those of the mixed clusters (Fig. 2) shows striking similarities indeed. The intensity distribution for Sn_MPb_1 (Sn_1Pb_N) is comparable to that of Sn_{M+1} (Pb_{N+1}). Increasing the number of dopant atoms for a cluster with a fixed value of $N + M$ slightly shifts the relative intensity for these species. This can clearly be seen for the series $\text{Sn}_{M-1}\text{Pb}_2$ and $\text{Sn}_{M-2}\text{Pb}_3$ ($\text{Sn}_2\text{Pb}_{N-1}$ and $\text{Sn}_3\text{Pb}_{N-2}$) for which the differences between Sn_{M+N} (Pb_{M+N}) and mixed clusters become more obvious. On the other hand the relative intensity of tin (lead) rich clusters changes continuously for the transition to pure lead (tin) clusters. This effect is more pronounced for clusters for which the tin to lead ratio is changed significantly by replacement of one tin to one lead atom and vice versa. This smooth shift from one to the other extreme points to the suggestion of a substitution "alloy" formation in the Sn_MPb_N cluster system. This idea is supported by theoretical and experimental results. Theoretical calculations predict an enhanced stability on Sn_{10} .³⁵ In agreement with this the mass spectra show an increased relative intensity of Sn_{10} but also of all other clusters Sn_MPb_N with $N + M = 10$. A similar substitution of tin and lead in stable clusters was also found in solution by the identification of mixed tin-lead Zintl-ions via NMR spectroscopy.³⁶ These mass spectroscopic findings combined with the mentioned theoretical and experimental evidences make the idea of a substitutional "alloy" reasonable.

B. Deflection Experiments

By passing a cluster beam through an inhomogeneous electric field it is deflected due to the Stark effect. The deflection for a specific cluster Sn_MPb_N in the quantum state $|n\rangle$ is given by

$$d_n = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}. \quad (1)$$

Here m represents the cluster mass, E and $\partial E / \partial z$ the deflection field and deflection field gradient, v the cluster velocity, A an apparatus function and $\partial \epsilon_n / \partial E$ the Stark effect of the cluster in the specific quantum state $|n\rangle$ with energy ϵ_n . The apparatus function A depends on the geometry of the electrodes generating the inhomogeneous field and the distance between the electric field and the detection region of the clusters.³⁷ As mentioned before A was calibrated by taking the polarizability value of $(39.7 \pm 3.2) \text{ \AA}^3$ for the Ba atom into account.³¹ Due to a distribution of quantum states of one cluster size in the molecular beam, the experimentally observed beam profile represents an ensemble average $\langle \cdot \rangle$ of the deflections d_n . The simplest approach, which is valid for a spherical, rigid cluster with a rotational energy far exceeding the interaction energy, is a first order perturbation treatment.³² In this approx-

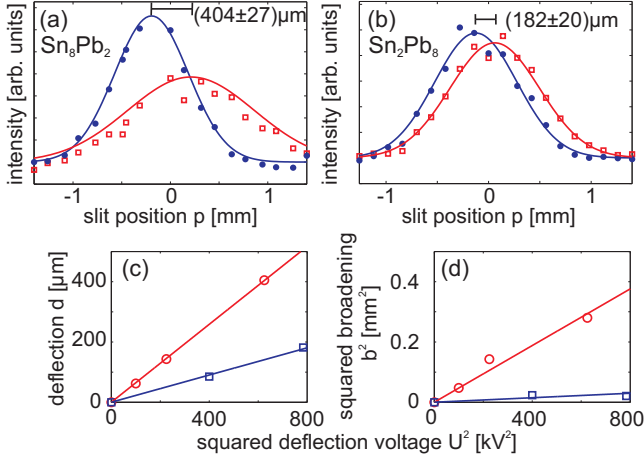


FIG. 3. Beam profiles for (a) Sn_8Pb_2 and (b) Sn_2Pb_8 at 50 K nozzle temperature and a electric field strength of 1.7×10^7 V/m (a) and 1.9×10^7 V/m (b). Blue circles (red squares) show the experimental data points without (with) applied deflection voltage. As a guide to the eye Gaussians are fitted to the data points. In (c) and (d) the predicted linear dependence of deflection (variance) and the squared deflection voltage, given in eq. 2 (eq. 3), is valid within the experimental uncertainty. Sn_8Pb_2 (Sn_2Pb_8) is represented by red circles (blue squares).

imation one can correlate the mean value of the deflection distribution with the polarizability α

$$d = \langle d_n \rangle = \frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \alpha E \quad (2)$$

and the variance with the electric dipole moment μ

$$b^2 = \langle (d_n - \langle d_n \rangle)^2 \rangle = \left(\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \right)^2 \frac{\mu^2}{9}. \quad (3)$$

The dielectric properties of the mixed clusters are computed within first order perturbation theory (FOPT) approximation by fitting Gaussians to the experimental data points for the field on and field off case, in order to determine d and b^2 from the shift of the maxima of the Gaussians and from the square root of the difference of the variances (see Fig. S3-S8 in the supporting material).

The molecular deflection profiles for Sn_8Pb_2 (25 kV) and Sn_2Pb_8 (28 kV) are given as examples in Fig. 3. For tin rich clusters measurements at 10, 15, 25 and 28 kV are available. But many tin rich clusters show a strong beam broadening at high deflection voltages, though a reasonable description of the profiles with Gaussians is no longer possible. Therefore the experimental data for tin rich clusters at 28 kV were not used for the first order perturbation analysis, however it can be used to highlight the differences between tin and lead rich clusters (see Fig. S2 in the supplementary material). Hence the perturbation analysis was done using 10, 15 and 25 kV measurements for tin rich clusters and 20 and 28 kV for lead rich clusters respectively (as example see Fig. 3). It is obvious from Fig. 3 that the dielectric response for Sn_MPb_N , containing the same overall number of atoms and dopants, depends strongly on the composition. The tin rich cluster shows

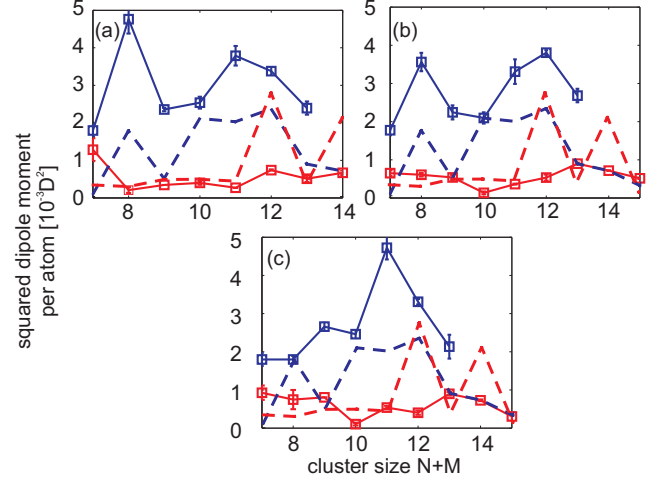


FIG. 4. Squared dipole moments per atom $[\mu/(N+M)]^2$ obtained from the deflection measurements for (a) Sn_MPb_1 (blue squares) and Sn_1Pb_N (red squares), (b) Sn_MPb_2 (blue squares) and Sn_2Pb_N (red squares) and (c) Sn_MPb_3 (blue squares) and Sn_3Pb_N (red squares). The squared dipole moments for pure tin (broken, blue line) and lead (broken, red line) at 50 K nozzle temperature are plotted for comparison.^{32,33} Connecting lines are used as a guide to the eye.

an observable beam broadening, while the lead rich cluster is almost only deflected towards high field strength. This has nothing to do with the increased mass of the lead rich cluster, since the higher deflection voltage nearly compensates the anticipated mass dependence in this particular case. This difference in the dielectric response of tin rich and lead rich clusters can be generalized. It is obvious from Fig. 4 tin rich clusters possess larger dipole moments than lead rich clusters. The squared electric dipole moments per atom for $\text{Sn}_M\text{Pb}_{1-3}$ and $\text{Sn}_{1-3}\text{Pb}_N$ are comparable in the case of small cluster sizes. Though increasing the cluster size slightly lowers the dipole moments for lead rich clusters, while the dipole moments of tin rich clusters show considerable variation. A comparison with the pure cluster species shows the influence of the dopant atoms on the dipole moments. Tin rich clusters possess an enhanced electric dipole moment for nearly all clusters sizes. Otherwise the dopant atoms do not change the dipole moment significantly for lead rich cluster with a few exceptions. So a minor additional contribution due to the dopant atoms to the dipole moment can be identified for small lead rich cluster ($N+M$ about 7-9). On the other hand a clear decrease of the dipole moment for $N+M = 12$ and 14 and a minor one for $N+M = 10$ is obvious. The second experimental observable, the polarizability per atom, also shows a difference between tin and lead rich clusters which can be rationalized by an adiabatic polarization model. The experimental data points are given in Fig. 5 by blue circles. Nearly all cluster polarizabilities significantly exceed the value of a metal sphere with bulk properties (computed by weighting the Wigner-Seitz-Radii of the elements with the composition of the cluster) including a spill-out within the jellium model.³⁸ However, the experimental data points can be reproduced by taking the determined dipole moments per atom (Fig. 4) into account. A contri-

bution of the dipole moment to the observed polarizability is given by

$$\alpha = \alpha_e + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_b T_{\text{rot}}}, \quad (4)$$

as derived for an adiabatic entrance of rigid clusters into an electric field by Becker *et al.*, using second order perturbation theory.^{39,40} Here α and α_e represent the overall and the pure electronic polarizability, μ stands for the electric dipole moment, T_{rot} represents the rotational temperature of the cluster ensemble, k_b the Boltzmann constant and $z(\kappa)$ is a factor that depends on the moments of inertia of the cluster. In this paper $z(\kappa)$ is set to 2/9, assuming nearly spherical tops. To get an idea of the order of magnitude of the dipole contribution $\text{Sn}_{10}\text{Pb}_2$ is considered. From FOPT one obtains the dielectric parameters $(43.6 \pm 2.0) \text{ \AA}^3$ and $(0.74 \pm 0.1) \text{ D}$. Taking the pure electronic jellium polarizability of 10.9 \AA^3 and a rotational temperature of 2.5 K into account, the permanent dipole moment contributes $(29.3 \pm 4.1) \text{ \AA}^3$ to the observed polarizability, which agrees reasonably well with the experimental value within the experimental uncertainty. For a rotational temperature of $(3.0 \pm 0.5) \text{ K}$ the adiabatic model fits the observed experimental trend for the polarizabilities qualitatively and often quantitatively (Fig. 5). A rotational temperature of about 3 K seems reasonable compared to previous electric deflection studies³³ and Stern-Gerlach experiments⁴¹ under same or similar experimental conditions. The correspondence between experimental values and the polarization model is surprisingly good, keeping in mind that the clusters might not be spherical in the studied size range nor rigid. A deviation between experiment and the second order perturbation model can therefore probably be attributed to the mentioned assumptions of a rigid, nearly spherical rotor, which might not be valid for all cluster sizes. Nevertheless the observed dipole moments and polarizabilities demonstrate a remarkable difference between tin and lead rich alloy clusters, which should be addressable to a different electronic or geometric structure.

While some quantum chemical calculations have predicted the structure of pure Sn_{N+M} ^{32,35,42} and Pb_{N+M} ^{43,44} clusters, theoretical investigations of mixed clusters are rare. First calculations by Waldschmidt *et al.* for Sn_MPb and SnPb_N ($N + M = 7 - 12$) substitution alloy clusters indicate the preference of tin atoms to occupy higher coordinated sites in lead rich clusters, while the situation is reversed for the tin rich clusters.²⁷ From this follows that tin rich clusters should possess a peripheral lead atom and lead rich clusters should exhibit tin atoms located as near as possible to the center. This finding would give rise to an increased dipole moment in tin rich clusters due to the more outlying polarizable lead atoms. Therefore the observed dipole moments can be qualitatively explained by a geometric effect caused by the preferred bonding of the group 14 atoms and not necessarily reflect a dopant induced charge density deformation. Our experimental data confirms this theoretically predicted trend for singly doped clusters as well as for clusters with a higher number of dopants. Additionally the theoretically predicted structural motifs²⁷ for singly doped clusters change only slightly in com-

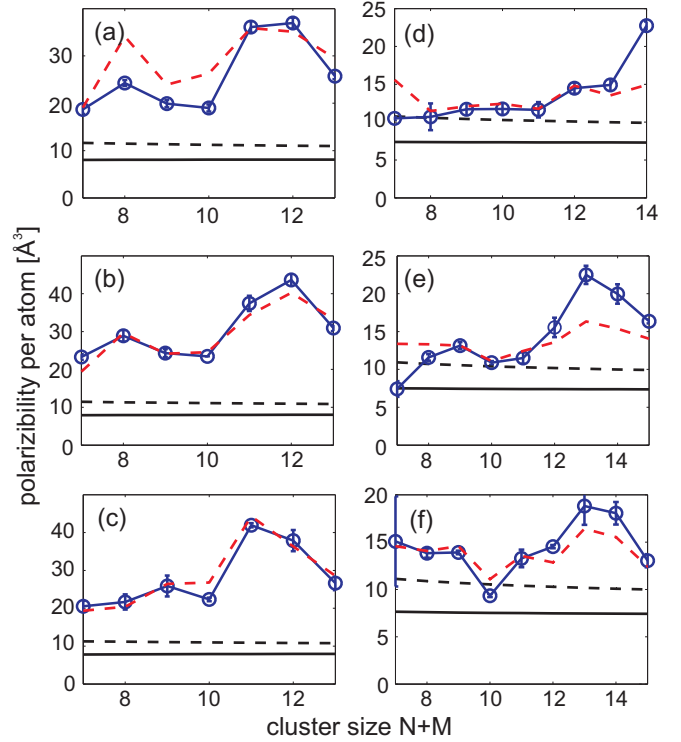


FIG. 5. Obtained polarizability per atom $\alpha/(N + M)$ for Sn_MPb_1 (a), Sn_MPb_2 (b), Sn_MPb_3 (c), Sn_1Pb_N (d), Sn_2Pb_N (e) and Sn_3Pb_N (f) taking eq. 2 and the measurements at a electric field strength of 6.7×10^6 , 1.0×10^7 and $1.7 \times 10^7 \text{ V/m}$ (1.3×10^7 and $1.9 \times 10^7 \text{ V/m}$) for tin rich (lead rich) clusters into account (blue circles, connecting lines are used as a guide to the eye). The polarizability of a metal sphere with bulk properties (solid, black line) is slightly increased, when a spill-out of 0.5 \AA is included (broken, black line). A semi-quantitative description for most cluster sizes is possible by further considering a dipole contribution to the polarizability for a nearly spherical top (eq. 4) and a rotational temperature of $(3.0 \pm 0.5) \text{ K}$ (broken, red line).

parison to the pure clusters, which agrees with the mass spectroscopic interpretation mentioned before.

To correlate the observed dielectric behaviour to the geometric structure of the cluster, we tried to model the deflection behaviour by molecular dynamic (MD) simulations first introduced by Dugourd *et al.*⁴⁵ in order to analyse the beam profiles of asymmetric rotors.^{46,47} For that purpose theoretically predicted isomer structures and the dielectric properties are taken into account. The moments of inertia and the electric dipole moment of one isomer structure are used to numerically solve the classical equations of motion for a rigid body, i.e. the Euler equations, in an electric field. This is done for several initial conditions, sampling a thermal ensemble adiabatically entering the electric field. This results in a distribution of averaged effective dipole moments and by using eq. 1 in a distribution of deflections. By convoluting this deflection distribution with the profile without an electric field the beam profile with applied deflection voltage is obtained. It was shown that this approach can be used to distinguish differ-

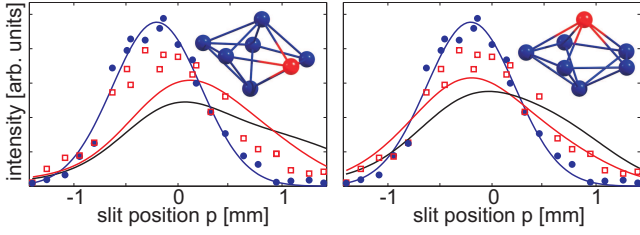


FIG. 6. The experimental data points without (with) deflection field (1.0×10^7 V/m) for Sn_6Pb are given by blue circles (red squares). When only the valence electrons are treated explicitly, the simulated black beam profiles poorly describe the measured data points. If a computationally more demanding basis set is used the red beam profiles were obtained. For the simulations a rotational temperature of 3 K yielded the best results. In the upper right panel of the figure, the corresponding isomers (Sn: blue, Pb: red) are shown.

ent cluster isomers which are present in the molecular beam experiments.^{22,32}

As an example we analysed the beam profiles of Sn_6Pb using the described procedure, since only two isomers are possible according to the substitution "alloy" idea. The two isomers are generated using the ground state structure of Sn_7 ³² and subsequent substitution of either an axial or equatorial tin atom with a lead atom. The properties of these cluster isomers were calculated within density functional theory using the B3LYP functional as implemented in the Gaussian 03 software package.⁴⁸ At first the structures were geometry optimized using the Stuttgart-Dresden effective core potentials (ECP) and the corresponding basis sets for the four valence electrons (abbreviated as LC) in Gaussian 03. An additional single point calculation was performed for both geometrically relaxed isomers treating the outer 22 electrons for every atom explicitly with a corresponding (12s12p9d3f2g)/[6s6p3f2g] basis while a small core ECP (abbreviated as SC) was used to replace the remaining core electrons, both provided by the Stuttgart group.⁴⁹ The theoretically predicted simulation parameters are given in Tab. I.

The simulation results are shown in Fig. 6. While the quantum chemical calculation for the small basis set overestimates the dipole moment and therefore the beam broadening, the single point calculation improve the simulation results but a satisfying description of the beam profiles can not be obtained. Obviously the second isomer ($\{2\}$), a prolate rotor, fits the experimental data points better than the asymmetric rotor ($\{1\}$), which is predicted as the ground state structure by Waldschmidt *et al.*²⁷ and by our calculations. When the dipole moments of the SC method are virtually scaled by a factor of 0.8 the isomer $\{2\}$ nearly perfectly agrees with the experimental data points whereas isomer $\{1\}$ is not able to reproduce the beam profile. This discrepancy still existing could be addressable to some theoretical factors. For lead clusters it is well known, that the spin-orbit (SO) coupling can have great impact on the observed properties and the geometric structure.^{11,50,51} Since our calculations do not include SO coupling and the foregoing theoretical investigation only include SO coupling to correct the absolute energy it is un-

TABLE I. Results obtained for Sn_6Pb by quantum chemical calculations. The nomenclature for the isomers and quantum chemical methods are given in the text. The dipole moments μ in D and the moments of inertia I in 10^{-44} kg·m² are given in the principal axis system. The relative energy difference ΔE is stated in eV. The predicted energy difference between $\{1\}$ and $\{2\}$ at the SC level of the theory has to be treated with some care, since the energies are calculated at the equilibrium LC geometry.

	I_a	I_b	I_c	μ_a	μ_b	μ_c	$ \mu $	ΔE
$\{1\}$ Sn_6Pb (LC)	4.70	5.75	8.18	0.95	0.00	0.00	0.95	0.00
$\{2\}$ Sn_6Pb (LC)	5.15	5.15	7.11	0.00	0.00	0.55	0.55	0.06
$\{1\}$ Sn_6Pb (SC)	4.70	5.75	8.18	0.65	0.00	0.00	0.65	0.00
$\{2\}$ Sn_6Pb (SC)	5.15	5.15	7.11	0.00	0.00	0.49	0.49	0.11

clear what effect the SO coupling has on the dipole moment, the geometrical structure and the relative energy scale in this particular case. Furthermore there are no theoretical investigations which systematically search the configuration space for possible Sn_MPb_N cluster isomers and perhaps reveal other than substitution alloy ground state structures. Our experimental results point to a substitution "alloy" formation but this idea can not be validated by MD simulations because a sufficient large number of isomers is not available yet. In addition there are also experimental observations which can be responsible for the observed discrepancy. Tin clusters at 50 K nozzle temperature show a decrease of the observed dipole moments due to the excitation of vibrational modes in comparison to the 40 K measurements. A nozzle temperature of 100 K is high enough to quench the dipole moment for some cluster sizes completely.³² Likewise experimental results for lead clusters also point to a vibrationally induced quenching of the dipole moment at 50 K.³³ Therefore the discrepancy between theoretical and experimental results for Sn_6Pb can also be caused by vibrationally excited clusters. Furthermore, it has been shown^{52,53} that strongly asymmetric rotors in an electric field can have chaotic rotational trajectories, which can quench the observed beam broadening. This might also explain the difference in the observed deflected beam profile compared to the simulation utilizing the putative global minimum structure $\{1\}$. Hence a systematic theoretical investigation and beam deflection experiments with reduced nozzle temperatures are needed to clarify the reason for the observed discrepancy.

C. Conclusion

By analyzing the photo-ionization mass spectra of mixed Sn_MPb_N clusters with different compositions we have shown, that there are indications for substitutional alloy formation in this system. We corroborated this idea by molecular beam electric field deflection experiments, which revealed a strong composition dependent polarizability and dipole moment of Sn_MPb_N alloy clusters which is clearly distinguishable from pure clusters. The polarizabilities for the "alloy" clusters were analysed within a semiquantitative adiabatic polariza-

tion model and the dielectric properties were used to obtain first evidences for structural motifs of Sn_MPb_N clusters.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through Grant No. SCHA885/7-2.

- ¹R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845–910
- ²W. Bente, N. Nilius, N. Ernst and H.-J. Freund, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005, **72**, 045403
- ³V. Abdelsayed, G. Glaspell, M. Nguyen, J. M. Howe and M. S. El-Shall, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 163–180
- ⁴S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson and K. McIlwrath, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 4539–4543
- ⁵J. Jellinek, *Faraday Discuss.*, 2008, **138**, 11–35
- ⁶H. Xiang, J. Kang, S.-H. Wei, Y.-H. Kim, C. Curtis and D. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8522–8526
- ⁷B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science*, 2005, **307**, 403–407
- ⁸Z. Chen, S. Neukermans, X. Wang, E. Janssens, Z. Zhou, R. E. Silverans, R. B. King, P. v. R. Schleyer and P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12829–12834
- ⁹E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 113401
- ¹⁰S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. v. R. Schleyer and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 163401
- ¹¹L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li and L.-S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 742–745
- ¹²L.-M. Wang, J. Bai, A. Lechten, W. Huang, D. Schooss, M. M. Kappes, X. C. Zeng and L.-S. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2009, **79**, 033413
- ¹³G. M. Koretsky, K. P. Kerns, G. C. Nieman, M. B. Knickelbein and S. J. Riley, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 1997–2006
- ¹⁴M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 104308
- ¹⁵P. Weis, O. Welz, E. Vollmer and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 677–684
- ¹⁶L. Lin, T. Hölzl, P. Gruene, P. Claes, G. Meijer, A. Fielicke, P. Lievens and M. T. Nguyen, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 2471–2474
- ¹⁷P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, V. T. Ngan, M. T. Nguyen and P. Lievens, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 703–706
- ¹⁸S. Yin, R. Moro, X. Xu and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 113401
- ¹⁹U. Rohrmann, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2009, submitted
- ²⁰D. Rayane, A. Allouche, E. Benichou, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. Huber and C. Guet, *Eur. Phys. J. D*, 1999, **9**, 243–248
- ²¹R. Antoine, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, E. Benichou, F. W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer and C. Guet, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 5568–5577
- ²²S. Schäfer and R. Schäfer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2008, **77**, 205211
- ²³A. Carrera, M. Mobbili and E. Marceca, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2711–2714
- ²⁴R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, P. Dugourd and M. Broyer, *Eur. Phys. J. D*, 2000, **12**, 147–151
- ²⁵D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 1962
- ²⁶I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer and P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 253001
- ²⁷B. Waldschmidt, S. Barman, C. Rajesh, C. Majumder, G. P. Das and R. Schäfer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2009, **79**, 045422
- ²⁸S. Schäfer, M. Mehling, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 052515
- ²⁹L. P. Maguire, S. Szilagy and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077–3079
- ³⁰A. Salop, E. Pollack and B. Bederson, *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1431–1438
- ³¹H. L. Schwartz, T. M. Miller and B. Bederson, *Phys. Rev. A*, 1974, **10**, 1924–1926
- ³²S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehling, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319
- ³³S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044304
- ³⁴D. N. Shin, Y. Matsuda and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 4157–4164
- ³⁵B. Assadollahzadeh, S. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.*, 2009, DOI:10.1002/jcc
- ³⁶W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor and P. Pyykko, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1535–1541
- ³⁷T. M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.*, 1988, **25**, 37–60
- ³⁸D. R. Snider and R. S. Sorbello, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 5702
- ³⁹M. Schnell, C. Herwig and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 1003–1030
- ⁴⁰J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro and V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024101
- ⁴¹S. Pokrant, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2000, **62**, 051201
- ⁴²C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2001, **64**, 233405
- ⁴³X.-P. Li, W.-C. Lu, Q.-J. Zang, G.-J. Chen, C. Z. Wang and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6217–6221
- ⁴⁴C. Rajesh and C. Majumder, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, **126**, 244704
- ⁴⁵P. Dugourd, R. Antoine, M. A. E. Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16
- ⁴⁶A. Carrera, M. Mobbili, G. Moriena and E. Marceca, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **467**, 14–17
- ⁴⁷R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich and V. V. Kresin, *Phys. Rev. A*, 2007, **75**, 013415
- ⁴⁸M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- ⁴⁹B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563–2569
- ⁵⁰K. Balasubramanian and D. Majumdar, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 8795–8809
- ⁵¹C. Zhao and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 10287–10296
- ⁵²M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8507–8514
- ⁵³R. Antoine, M. A. El Rahim, M. Broyer, D. Rayane and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10006–10011

5 Resümee und Ausblick

In der vorgelegten Arbeit und in den darin enthalten Originalartikeln konnte gezeigt werden, dass Molekularstrahlablenmessungen in Kombination mit DFT gestützten GA Rechnungen in der Lage sind, Strukturen kleiner anorganische Cluster zu diskriminieren.

Der Einfluss der Rotationstemperatur und Symmetrie der Cluster auf die beobachtbaren Molekularstrahlprofile konnte in der ersten aufgeführten Publikation genauer identifiziert werden. Weiterhin wurde in dieser Arbeit eindeutig gezeigt, dass ausschließlich Strahlprofil-simulationen eine detaillierte Deutung der experimentellen Ergebnisse ermöglichen. Dabei unterscheiden sich für typische experimentelle Bedingungen die Ergebnisse klassischer und quantenmechanischer Simulationen für kleine Ge Cluster nicht voneinander. Eine quantitative Analyse mit störungstheoretischen Methoden ermöglicht allerdings nur ein qualitatives Verständnis des beobachteten Ablenkverhaltens für intermediäre und hohe Feldstärken. Dabei wurde deutlich, dass die Strukturdiskriminierung mittels elektrischer Molekularstrahlablenmessungen nur unter quantitativer Berücksichtigung der Rotationsdynamik und der geometrischen sowie elektronischen Struktur der Cluster möglich ist. In der zweiten vorgestellten Originalarbeit wurde eine bestehende GA-Routine^[30] mit einem DFT-Programm^[31] verknüpft. Am Beispiel von achttatomigen Au-Ag Clustern konnte gezeigt werden, dass dieses Vorgehen, anders als bei der Verwendung empirischer Potentiale, realistische Strukturvorhersagen kleiner, mono- und bimetallischer Cluster ermöglicht. So wurde beispielsweise der Übergang zwischen zwei- und dreidimensionalen Clusterstrukturen beobachtet und das vorhergesagte Mischungsverhalten durch die atomaren Partialladungen erklärt. Da jede Molekularstrahlprofil-Simulation zunächst theoretische Vorhersagen möglicher Strukturisomere und deren dielektrischen Eigenschaften benötigt, ist eine solche GA/DFT-Routine essentiell, um die experimentellen Ergebnisse quantitativ zu deuten.

In den sich anschließenden drei Veröffentlichungen wurden die in den methodischen Artikeln erarbeiteten grundlegenden Vorgehensweisen auf kleine Si Cluster und die gemischten System Sn-Bi, Sn-Pb angewendet. Experimentell konnte für Si₈ nur eine einseitige Verschiebung beobachtet werden, wohingegen Strahlprofile für Si₁₁ eine signifikante Verschiebung und Verbreiterung aufweisen. Strahlprofilsimulationen unter Verwendung der

durch CCSD(T)-Rechnungen vorhergesagten Parameter, erlaubten für diese Cluster verschiedene Gasphasenstrukturen zu diskriminieren. Die beiden bimetallischen Systeme Sn-Bi und Sn-Pb weisen dabei interessanterweise ein vollkommen unterschiedliches Verhalten auf. Die experimentellen Strahlprofile für neun-atomare Sn-Bi Cluster konnten eindeutig durch die durch GA/DFT-Rechnungen vorhergesagten Grundzustandsisomere erklärt werden. Die Strukturen der bimetallischen Cluster leiten sich dabei von den entsprechenden Zinn(poly)anionen ab. Substitution der Sn- durch Bi-Atome führt somit formal zur Reduktion des Clustergerüsts und folglich lassen sich die Clusterstrukturen durch einen simplen Vergleich mit isovalenzelektronischen Verbindungen erklären. Kleine Sn-Pb Cluster zeigen allerdings ein vollkommen anderes Verhalten. So erlaubt die Annahme der Bildung einer Substitutionslegierung von Sn-Pb, die massenspektrometrischen Intensitäten und elektrischen Ablenkmessungen in Einklang mit theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu bringen.^[20] Die Substitution einer Atomsorte durch die jeweilig andere hat, bis auf die Anpassung der Bindungslängen, dabei keinen Effekt auf die geometrische Struktur des Aggregats. Allerdings tendiert Zinn dazu an eine zentrale Position des Clusters eingebaut zu werden, wohingegen Blei periphere Positionen bevorzugt. Dieser, durch die Abfolge der Bindungsenergien der verschiedenen Elementpaare,^[20] erwartete strukturelle Trend konnte mit Hilfe der experimentellen Strahlprofile bestätigt werden.

Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die beschriebene Methode zur Unterscheidung verschiedener Strukturen kleiner anorganischer Cluster genutzt werden kann. Allerdings weisen beispielhaft die Untersuchungen an Si-Clustern auch auf bestehende Begrenzungen oder Probleme hin. Auf der einen Seite erlaubten Tieftemperaturexperimente verschiedene Clusterspezies zu diskriminieren. Andererseits zeigten Experimente bei denen die Düsentemperatur erhöht wurde, dass Si₁₁ bei Raumtemperatur keine Strahlverbreiterung, sondern nur noch eine vergrößerte Strahlverschiebung (Kapitel 3.3) aufweist. Inwieweit angeregte Vibrationen oder andere Isomere zu diesem Verhalten beitragen, blieb dabei unklar. Ab welchem Punkt muss zur Beschreibung des Ablenkverhaltens explizit der Einfluss von Vibrationen oder mehreren Isomeren berücksichtigt werden? Ein prinzipielles Verständnis dieses Phänomens ist nicht nur von grundlegendem Interesse, sondern würde auch die Anwendbarkeit der beschriebenen Methode vergrößern. So könnten elektrische Ablenkmessungen nicht nur zur Identifikation von Strukturen verwendet werden, sondern würden auch die Untersuchung möglicher Clustervibrationen und/oder -isomerisierungen erlauben. Von theoretischer Seite besteht zwar die Möglichkeit quantenmechanische Rechnungen zur globalen Optimierung der Clustertopologie einzusetzen, allerdings ist die Problematik der zuverlässigen Vorhersage des permanenten Dipolmoments bei der Untersuchung

von Si-Clustern offensichtlich geworden (Kapitel 3.1). Zurzeit stehen keine akkuraten theoretischen Verfahren, aber auch keine experimentellen Vergleichswerte für mono- und bimetallische Cluster zur Verfügung, um die Qualität der berechneten permanenten Dipolmomente einschätzen zu können. Daher wären theoretische wie auch experimentelle Untersuchungen sinnvoll, die diesen für die Strukturvorhersage so wichtigen Punkt eingehend behandeln. Von experimenteller Seite ist vor allem die sequentielle Erfassung des Strahlprofils (Kapitel 2) zu verbessern, wenn genauere Informationen über das Ablenkverhalten der Cluster zur Verfügung stehen sollen. Einerseits erlaubt zwar eine sequentielle Erfassung die direkte Bestimmung der Ablenkung des Molekularstrahls und folglich eine höhere Ortssensitivität verglichen mit positionssensitiven TOF Messungen.^[79,89] Andererseits würde eine erhöhte Datenpunktzahl die Dipolmomentverteilungsfunktion $\rho(d_i)$ durch Entfaltung direkt zugänglich machen.^[114] Dies ließe sich beispielsweise durch einen gepulsten, ortssensitiven Multi-Kanal-Platten-Detektor realisieren.^[115] Der Vergleich zwischen den gemessenen und vorhergesagten Werten für $\rho(d_i)$ würde zusätzliche Informationen über die Orientierung des Dipolmomentes im Molekülkoordinaten-System (Kapitel 3) liefern und so die Strukturdiskriminierung weiter verbessern. Kombiniert mit einer gepulsten Elektrodeneinheit könnte so auch die Hypothese des chaotischen Rotationsverhaltens überprüft werden.^[100,101]

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. van 't Hoff, *Chimie dans l'espace*, Rotterdam : P.M. Bazendijk, 1875.
- [2] W. H. Bragg und W. L. Bragg, *X-rays and crystal structure*, London : G. Bell, 1915.
- [3] J. D. Watson und F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).
- [4] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules I*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [5] L. Bergmann und C. Schaefer, *Experimentalphysik 5: Vielteilchen-Systeme*, Walter de Gruyter Verlag, New York, 1992.
- [6] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [7] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang und J. Yuan, *Nature* **451**, 46 (2008).
- [8] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, P. R. Raithby und W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* , 521 (1994).
- [9] A. Sirigu, M. Bianchi und E. Benedetti, *Chem. Commun.* , 596a (1969).
- [10] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai und U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- [11] T. Bachel, R. Schäfer und H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4890 (2000).
- [12] A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd und M. F. Jarrold, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 26 (2001).
- [13] R. Kelting, R. Otterstatter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **134**, 024311 (2011).
- [14] O. Kostko, B. Huber, M. Moseler und B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043401 (2007).

- [15] T. R. Galeev, C. Romanescu, W.-L. Li, L.-S. Wang und A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2101 (2012).
- [16] M. Haertelt, V. J. F. Lapoutre, J. M. Bakker, B. Redlich, D. J. Harding, A. Fielicke und G. Meijer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1720 (2011).
- [17] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke und G. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1716 (2011).
- [18] L. Lin et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13907 (2010).
- [19] N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **133**, 224302 (2010).
- [20] B. Waldschmidt, S. Barman, C. Rajesh, C. Majumder, G. P. Das und R. Schäfer, *Phys. Rev. B* **79**, 045422 (2009).
- [21] A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7671 (2007).
- [22] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland und M. M. Kappes, *Nano Lett.* **5**, 1972 (2005).
- [23] M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens und A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).
- [24] C. A. Arrington und M. D. Morse, *J. Phys. Chem. B* **112**, 16182 (2008).
- [25] M. C. McCarthy und P. Thaddeus, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213003 (2003).
- [26] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer und A. Fielicke, *Science* **321**, 674 (2008).
- [27] K. D. Bonin und V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters*, World Scientific Pub Co, Singapur, 1997.
- [28] D. J. Wales und J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).
- [29] M. Saunders, *J. Comput. Chem.* **25**, 621 (2004).
- [30] R. L. Johnston, *Dalton Trans.* , 4193 (2003).
- [31] P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).

- [32] S. Schäfer, *Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster*, Doktorarbeit, Fachbereich Chemie, 2008.
- [33] M. Mehring, *Elektrische Molekularstrahlexperimente am Beispiel kleiner neutraler Bariumspezies*, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, 2007.
- [34] U. Rohrmann, *Magnetisches Verhalten reiner und Mangan-dotierter Zinn-Cluster*, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, 2008.
- [35] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods, Volume 1*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [36] R. E. Scholten, Rev. Sci. Instrum. **78**, 026101 (2007).
- [37] U. Hohm, Vacuum **58**, 117 (2000).
- [38] J. Stark, Ann. Phys. **348**, 965 (1914).
- [39] T. M. Miller und B. Bederson, Electric dipole polarizability measurements, in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, Academic Press, 1989, **25**, 37-60.
- [40] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers und R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**, 6511 (1981).
- [41] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, Oxford, 1956.
- [42] I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch und J. R. Zacharias, Phys. Rev. **55**, 526 (1939).
- [43] H. L. Schwartz, T. M. Miller und B. Bederson, Phys. Rev. A **10**, 1924 (1974).
- [44] S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer und P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. A **76**, 052515 (2007).
- [45] W. C. Wiley und I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).
- [46] D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie und Y. Magen, J. Phys. Chem. **91**, 2460 (1987).
- [47] A. P. Woodham, G. Meijer und A. Fielicke, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 4444 (2012).
- [48] S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, J. Phys. Chem. A **112**, 12312 (2008).

- [49] J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro und V. V. Kresin, J. Chem. Phys. **129**, 024101 (2008).
- [50] J. Bulthuis und V. V. Kresin, J. Chem. Phys. **136**, 014301 (2012).
- [51] M. Schnell, C. Herwig und J. A. Becker, Z. Phys. Chem. **217**, 1003 (2003).
- [52] B. Hartke, J. Phys. Chem. **97**, 9973 (1993).
- [53] M. Sierka, Prog. Surf. Sci. **85**, 398 (2010).
- [54] R. Ferrando, J. Jellinek und R. L. Johnston, Chem. Rev. **108**, 845 (2008).
- [55] R. P. Gupta, Phys. Rev. B **23**, 6265 (1981).
- [56] A. P. Sutton und J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- [57] A. L. Logsdail, O. Paz-Borbón und R. L. Johnston, J. Comput. Theor. Nanosci. **6**, 1546 (2009).
- [58] D. T. Tran und R. L. Johnston, Proc. R. Soc. A **467**, 2004 (2011).
- [59] D. M. Deaven und K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **75**, 288 (1995).
- [60] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., Mineola, 1996.
- [61] X. Zhu und X. C. Zeng, J. Chem. Phys. **118**, 3558 (2003).
- [62] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [63] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [64] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [65] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [66] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [67] C. Adamo und V. Barone, J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [68] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [69] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

- [70] J. Paldus, J. Cizek und I. Shavitt, Phys. Rev. A **5**, 50 (1972).
- [71] S. Hirata, J. Phys. Chem. A **107**, 9887 (2003).
- [72] M. Valiev et al., Comput. Phys. Commun. **181**, 1477 (2010).
- [73] <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.
- [74] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- [75] C. Moller und M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [76] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications Inc., Mineola, 2003.
- [77] C. H. Townes und A. L. Schowlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications Inc., Mineola, 1975.
- [78] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [79] J. Bowlan, A. Liang und W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **106**, 043401 (2011).
- [80] S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker und R. Schäfer, J. Chem. Phys. **129**, 044304 (2008).
- [81] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, 2005.
- [82] D. R. Snider und R. S. Sorbello, Phys. Rev. B **28**, 5702 (1983).
- [83] W. Ekardt und Z. Penzar, Solid State Commun. **57**, 661 (1986).
- [84] A. Aguado, A. Vega und L. C. Balbas, Phys. Rev. B **84**, 165450 (2011).
- [85] Y.-M. Lei, L.-X. Zhao, X.-J. Feng, M. Zhang und Y.-H. Luo, J. Mol. Struct. **948**, 11 (2010).
- [86] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus und J. A. Becker, Phys. Rev. Lett. **76**, 471 (1996).
- [87] W. A. de Heer, P. Milani und A. Chatelain, Phys. Rev. Lett. **63**, 2834 (1989).
- [88] E. Benichou et al., Phys. Rev. A **59**, R1 (1999).

- [89] M. K. Beyer und M. B. Knickelbein, J. Chem. Phys. **126**, 104301 (2007).
- [90] C. N. van Dijk, T. Rasing, A. Kirilyuk, J. Bowlan, A. Liang und W. A. de Heer, J. Appl. Phys. **107**, 09B526 (2010).
- [91] R. Moro, X. Xu, S. Yin und W. A. de Heer, Science **300**, 1265 (2003).
- [92] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, J. Chem. Phys. **135**, 034303 (2011).
- [93] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik I: Mechanik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2007.
- [94] W. Greiner, *Klassische Mechanik II*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2008.
- [95] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publications, Weinheim, 1987.
- [96] P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer und F. Calvo, Chem. Phys. Lett. **423**, 13 (2006).
- [97] D. J. Evans, Mol. Phys. **34**, 317 (1977).
- [98] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [99] G. F. Bertsch und K. Yabana, Phys. Rev. A **49**, 1930 (1994).
- [100] M. A. El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane und P. Dugourd, J. Phys. Chem. A **109**, 8507 (2005).
- [101] R. Antoine, M. A. El Rahim, M. Broyer, D. Rayane und P. Dugourd, J. Phys. Chem. A **110**, 10006 (2006).
- [102] A. I. Maergoiz und J. Troe, J. Chem. Phys. **99**, 3218 (1993).
- [103] R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich und V. V. Kresin, Phys. Rev. A **75**, 013415 (2007).
- [104] I. Carrera, M. Mobbili, G. Moriena und E. Marceca, Chem. Phys. Lett. **467**, 14 (2008).
- [105] P. Langevin, J. Phys. Theor. Appl. **4**, 678 (1905).
- [106] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia und V. V. Kresin, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).

- [107] A. Carrera, M. Mobbili und E. Marceca, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2711 (2009).
- [108] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon und M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1962 (2000).
- [109] M. Gring et al., *Phys. Rev. A* **81**, 031604 (2010).
- [110] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer und P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 253001 (2002).
- [111] R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breau, F. C. Hagemeister, D. Pippen, R. R. Hudgins und M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6737 (2002).
- [112] P. Dugourd, R. Antoine, G. Breau, M. Broyer und M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4675 (2005).
- [113] S. M. Kast, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 134320 (2012).
- [114] X. Xu, S. Yin, R. Moro und W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237209 (2005).
- [115] H. Thomas et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 133401 (2012).

Sven Heiles
Elisabethenstraße 34
64283 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 28.10.2012

.....

Unterschrift

Sven Heiles
Elisabethenstraße 34
64283 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 28.10.2012

.....

Unterschrift

LEBENS LAUF

SVEN HEILES

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 07. April 1984
Geburtsort: Groß-Gerau
Eltern: Annegret und Achim (verst.) Heiles

SCHULE UND WEHRDIENST

08/1990-06/1994 Schillerschule (Grundschule) in Groß-Gerau
08/1994-06/2003 Prälat-Diehl-Schule (Gymnasium) in Groß-Gerau
09/2003-06/2004 Zivildienst, Deutsches Rotes Kreuz (Kreisverband Groß-Gerau)

STUDIUM

10/2004-06/2009 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
10/2006 Vordiplom
12/2008-06/2009 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Schäfer
06/2009 Hauptdiplom

PROMOTION

07/2009-10/2012 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Schäfer an der Technischen Universität Darmstadt
10/2010-03/2011 Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Roy L. Johnston an der University of Birmingham, United Kingdom

Darmstadt, 28.10.2012